

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-314937

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| B 4 1 N 3/03 | | | | |
| | 1/08 | | | |
| G 0 3 F 7/00 | 5 0 3 | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平6-108678

(22) 出願日 平成6年(1994)5月23日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 木村 岳司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 高宮 周一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性平版印刷版

(57) 【要約】

【目的】 環境上及び取扱安全上において好適なシリケートを含まない低 pH 現像液に適合し、画像部とアルミニウム板との密着性が強く耐刷性能の改善された、画像汚れないポジ型平版印刷版を提供することにある。

【構成】 陽極酸化処理し、その後に親水化処理を施したアルミニウム板上に、硫酸又は酸性硫酸塩、あるいはジルコニウム化合物と、 $R^1 (PO(OH)_2)$ 。または $R^1 (PO(OH)(R^2))$ 。で表される化合物 (n は 1 又は 2、 n が 1 の時、 R^1 、 R^2 はアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、アリール、アシル、アシロキシを表し、 n が 2 の時 R^1 はアルキレン、アリーレンを表し、 R^2 は前記定義) を含有する下塗り層を設け、その上にポジ型感光層を設けたことを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極酸化処理し、その後に親水化処理を施したアルミニウム板上に、(a) R^1 ($PO(OH)_2$)。で表される化合物、または R^1 ($PO(OH)(R^2)$)。で表される化合物 (n は1または2であり、 n が1のとき、 R^1 、 R^2 は各々置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリール基、アシル基、アシロキシ基を表し、 n が2のとき R^1 は置換または無置換のアルキレン基またはアリーレン基を表し、 R^2 は前記定義のとおりである)、及び (b) 硫酸または酸性硫酸塩を含有する塗布液を塗布、乾燥し、更にその上にポジ型感光性組成物を含有する塗布液を塗布、乾燥することにより得られることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

【請求項2】 陽極酸化処理し、その後に親水化処理を施したアルミニウム板上に、(a) R^1 ($PO(OH)_2$)。で表される化合物、または R^1 ($PO(OH)(R^2)$)。で表される化合物 (n は1または2であり、 n が1のとき、 R^1 、 R^2 は各々置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリール基、アシル基、アシロキシ基を表し、 n が2のとき R^1 は置換または無置換のアルキレン基またはアリーレン基を表し、 R^2 は前記定義のとおりである)、及び (c) ジルコニウム化合物を含有する塗布液を塗布、乾燥し、更にその上にポジ型感光性組成物を含有する塗布液を塗布、乾燥することにより得られることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

【請求項3】 陽極酸化処理し、その後に親水化処理を施したアルミニウム板上を、(c) ジルコニウム化合物を含む処理液で処理し、その上に、(a) R^1 ($PO(OH)_2$)。で表される化合物、または R^1 ($PO(OH)(R^2)$)。で表される化合物 (n は1または2であり、 n が1のとき、 R^1 、 R^2 は各々置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリール基、アシル基、アシロキシ基を表し、 n が2のとき R^1 は置換または無置換のアルキレン基またはアリーレン基を表し、 R^2 は前記定義のとおりである) を含有する塗布液を塗布、乾燥し、更にその上にポジ型感光性組成物を含有する塗布液を塗布、乾燥することにより得られることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポジ型感光性平版印刷版に関し、詳しくは親水化処理を施したアルミニウム板上に下塗りを施し、その上に感光層を塗布したポジ型感光性平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、平版印刷版は、アルミニウム板上に感光性組成物を薄層状に塗設した感光性平版印刷版を画像露光後、現像して得られる。上記のアルミニウム板

2

は通常ブラシグレイ法やボールグレイ法のごとき機械的な方法や電解グレイ法のごとき電気化学的方法あるいは両者を組合せた方法などの粗面化処理に付され、その表面が梨地状にされたのち、酸またはアルカリ等の水溶液によりエッチングされ、さらに陽極酸化処理を経たのち所望により親水化処理が施されて平版印刷版用支持体とされ、この支持体上に感光層が設けられて感光性平版印刷版 (いわゆるPS版) とされる。このPS版は、通常、像露光、現像、修正、ガム引き工程を施して平版印刷版とされ、これを印刷機に取り付けて印刷する。

【0003】 上記の平版印刷版における現像処理は、ポジ型PS版の場合、高pHのシリケート水溶液が用いられてきた。この液は現像だけでなく、アルミニウム板を親水化する機能も有するので、予め支持体を親水化する工程を必要としないとの長所がある。一方、この液は強アルカリ (pH12以上) であるため、現像液の廃液の処理における環境面での問題があったり、現像液の取扱時の安全性に問題があったり、更に現像処理時にアルミニウム支持体のアルミニウムが現像液に溶解、再析出してPS版に付着して画像の汚れとなったり、自動現像機のスプレーパイプをつまらせるという問題等が発生した。そこで、現像液として、シリケートを含まず、低pHの現像液を用い、そのためにPS版の支持体製造時に予め支持体表面を親水化処理しておく方法が提案されている。

【0004】 そのための親水化処理としては、陽極酸化処理したアルミニウム支持体表面を、例えば、米国特許第3,181,461号明細書などに開示されているようなアルカリ金属シリケート処理 (例えば珪酸ナトリウム水溶液)、あるいは、特公昭36-22063号などに開示されているような弗化ジルコン酸処理、あるいは、米国特許第3,276,868号明細書などに開示されているポリビニルホスホン酸処理などにより親水化する方法がある。しかしながらこれらの方法では、印刷物の非画像部の汚れは良化するものの、感光性組成物と支持体との密着が充分でないため印刷枚数は、数百枚程度にしかならず、耐刷性能に問題があった。

【0005】 また、その他に、陽極酸化処理したアルミニウム支持体上に、特開昭60-149491号公報に開示されているアミノ酸およびその塩類 (Na塩、K塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、塩酸塩、酢酸塩、りん酸塩等)、特開昭60-232998号公報に開示されている水酸基を有するアミン類およびその塩類 (塩酸塩、酢酸塩、りん酸塩等)、特開昭63-165183号公報に開示されているアミノ基及びホスホン酸基を有する化合物又はその塩を下塗りする方法などが提案されている。しかしながらこれらの方法では、現像液が疲労してくると、上述の汚れが発生したり、更に、耐刷性能が下塗りのない場合よりは劣化し

た。更に、特開平4-282637号公報には、陽極酸化処理、更に親水化処理されたアルミニウム板上に、特定のホスホン酸化合物を有する有機層を設け、その上にポジ型感光層を設けた感光性平版印刷版が提案されている。これにより、耐刷性能が優れ、且つ非画像部の残色が少なく、消去液による修正跡汚れの少ない平版印刷版が得られると報告されている。更に、特開平5-278362号公報には、陽極酸化したアルミニウム板をアルカリ金属珪酸塩水溶液、次に酸性水溶液で処理し、更に親水性下塗り層を設け、その上に感光層を設ける方法を

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、ポジ型平版印刷版の場合に、特開平4-282637号公報記載のホスホン酸化合物を含む有機層、あるいは特開平5-278362号公報記載の親水化処理を用いても、支持体と感光層との密着性がいまだ不十分であり、耐刷性が劣化してしまうという問題があった。即ち、従来の方法では、支持体表面が充分親水化されると、親水化された支持体表面と感光層との密着性が不十分となり、印刷時の耐刷性能が不十分となる。また、逆に支持体と感光層との密着性を改善するように、親水化処理を調節すると、支持体の親水性が不十分となり、印刷物にインキ付着がみられ、非画像部の汚れとなってしまうという問題があった。

【0007】従って、本発明の目的は、上記従来の問題を解決することにより、環境上及び取扱安全上において好適なシリケートを含まない低pH現像液に適合し、画像部とアルミニウム板との密着性が強く耐刷性能の改善された、汚れないポジ型平版印刷版を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成される。

(1) 陽極酸化処理し、その後に親水化処理を施したアルミニウム板上に、(a) R^1 ($PO(OH)_2$)。で表される化合物、または R^1 ($PO(OH)(R^2)$)。で表される化合物 (n は1または2であり、 n が1のとき、 R^1 、 R^2 は各々置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリール基、アシル基、アシロキシ基を表し、 n が2のとき R^1 は置換または無置換のアルキレン基またはアリーレン基を表し、 R^2 は前記定義のとおりである)、及び(b) 硫酸または酸性硫酸塩を含有する塗布液を塗布、乾燥し、更にその上にポジ型感光性組成物を含有する塗布液を塗布、乾燥することにより得られることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

【0009】(2) 陽極酸化処理し、その後に親水化処理を施したアルミニウム板上に、(a) R^1 ($PO(OH)_2$)。で表される化合物、または R^1 ($PO(OH)(R^2)$)。で表される化合物 (n は1または2であり、 n が1のとき、 R^1 、 R^2 は各々置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリール基、アシル基、アシロキシ基を表し、 n が2のとき R^1 は置換または無置換のアルキレン基またはアリーレン基を表し、 R^2 は前記定義のとおりである)、及び(c) ジルコニウム化合物を含有する塗布液を塗布、乾燥し、更にその上にポジ型感光性組成物を含有する塗布液を塗布、乾燥することにより得られることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

【0010】(3) 陽極酸化処理し、その後に親水化処理を施したアルミニウム板上をジルコニウム化合物を含む処理液で処理し、その上に、(a) R^1 ($PO(OH)_2$)。で表される化合物、または R^1 ($PO(OH)(R^2)$)。で表される化合物 (n は1または2であり、 n が1のとき、 R^1 、 R^2 は各々置換または無置換のアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリール基、アシル基、アシロキシ基を表し、 n が2のとき R^1 は置換または無置換のアルキレン基またはアリーレン基を表し、 R^2 は前記定義のとおりである)を含有する塗布液を塗布、乾燥し、更にその上にポジ型感光性組成物を含有する塗布液を塗布、乾燥することにより得られることを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

【0011】即ち、本発明により、親水化処理によりアルミニウム支持体表面が充分親水化され、印刷時のインク付着による画像汚れは殆どみられず、且つアルミニウム支持体を親水化することにより悪化していた感光層と支持体の密着性が見事に改善され、印刷時の耐刷性が良好になった。更に、本発明の感光性平版印刷版が、上述の如くアルミニウム支持体が予め充分親水化され、且つ感光層と支持体の密着性が改善されたことにより、シリケートを含まない低pHの現像液に適合可能となり、これにより、該現像廃液の処理適性及び現像液取扱時の安全性が良好になった。

【0012】以下本発明について詳しく説明する。本発明において用いられるアルミニウム板は、純アルミニウムや、アルミニウムを主成分とし、微量の異原子を含むアルミニウム合金等の板状体である。この異原子には、珪素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異原子の含有量は高々10重量%以下である。本発明に好適なアルミニウムは純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは、精練技術上製造が困難であるので、できるだけ異原子の含有量の低いものがよい。又、上述した程度の含有率のアルミニウム合金であれば、本発明に適用しうる素材といえることができる。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定

されるものではなく従来公知、公用の素材のものを適宜利用することができる。本発明に用いられるアルミニウム板の厚さは、およそ0.1mm~0.5mm程度である。

【0013】アルミニウム板を粗面化処理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための、例えば界面活性剤又はアルカリ性水溶液による脱脂処理が行なわれる。なお本発明の感光性平版印刷版は、片面のみ使用できるものであっても、両面とも同様な処理によって使用できるものであってもよい。両面でも同様なため、以下は、片面の場合について説明する。まず、アルミニウム板は、粗面化処理されるが粗面化処理方法としては、機械的に表面を粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法がある。機械的に表面を粗面化する方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、パフ研磨法等と称せられる公知の方法を用いることができる。また電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行なう方法が好ましく用いられる。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組合せた方法も好ましく利用することができる。

【0014】このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならばいかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、磷酸、砒酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられ、それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0015】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は、5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~50分の範囲にあれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²以上が好適であるが、より好ましくは、2.0~6.0g/m²の範囲である。陽極酸化皮膜が1.0gより少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷がつき易くなって、印刷時に、傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0016】上述の処理を施した後に用いられる親水化処理としては、従来より知られている、親水化処理が用いられる。このような親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、第3,181,461号、第3,280,734号、第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えば珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液中で浸漬処理されるか又は電解処理される。あるいは、特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,86

8号、第4,153,461号、第4,689,272号に開示されている様なポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。これらの中で特に好ましい親水化処理はアルカリ金属シリケート処理である。

【0017】本発明においては、これらの親水化処理を施した後に、アルミニウム板上に、後述する種々の方法で下塗りを施すか、もしくはジルコニウム化合物含有処理液で処理した後、下塗りを施す。上記(1)の場合においては、(I) R¹ (PO(OH)₂)。又は(II) R¹ (PO(OH)(R²))。で表される化合物と、硫酸又は酸性硫酸塩とを含有する下塗り層を設ける。上記(2)の場合においては、(I) R¹ (PO(OH)₂)。又は(II) R¹ (PO(OH)(R²))。で表される化合物と、ジルコニウム化合物とを含有する下塗り層を設ける。上記(3)の場合においては、ジルコニウム化合物を含有する処理液で処理した後、(I) R¹ (PO(OH)₂)。又は(II) R¹ (PO(OH)(R²))。で表される化合物を含有する塗布液を塗布、乾燥する。(3)の場合には、先に処理されたジルコニウム化合物と後から塗布された化合物が渾然となって、下塗り層と同様の層を形成しているものと推定される。

【0018】本発明に用いられる上記(I)又は(II)の化合物は、(I) R¹ (PO(OH)₂)。で表わされる置換または無置換の脂肪族化合物または芳香族化合物(nは1または2)、(II) R¹ (PO(OH)(R²))。で表される置換または無置換の脂肪族化合物または芳香族化合物(nは1または2)、(nが1のとき、R¹、R²は各々置換、又は無置換のアルキル基(好ましくは炭素数1~14のもの)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~14のもの)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6~10のもの)、アリール基(好ましくは炭素数6~10のもの)、アシル基(好ましくは炭素数1~14のもの)、アシロキシ基(好ましくは炭素数1~14のもの)であり、nが2のときR¹はアルキレン基(好ましくは炭素数1~14のもの)またはアリーレン基(好ましくは炭素数6~10のもの)を表し、R²は前記定義のとおりであり、置換基としてはアルキル基(但し、アリール残基に対する置換基に限る)、アリール基(但し、アルキル残基に対する置換基に限る)、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリーロキシ基、ビニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンから選ばれた少なくとも1種が挙げられる)からなる化合物群より選ばれた少なくとも1種の化合物である。

【0019】アリーロキシ基としては、フェノキシ基、p-クロロフェノキシ基、p-メチルフェノキシ基、p-リジニル基、アリール基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、

7

プロピオニル基、ベンゾイル基、アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ピバロイルオキシ基などが挙げられる。(I)及び(II)の化合物は、塩の形で用いてもよい。塩としては、カリウム、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属塩の他に、カルシウム、コバルト、鉄、ニッケル、マンガン、マグネシウム、バリウム、銅などの塩が挙げられる。

【0020】以下に具体例を示す。式(I)の化合物の例としては、フェニルホスホン酸、フェニルリン酸、ナフチルホスホン酸、ナフチルリン酸、グリセロホスホン酸、グリセロリン酸、p-ニトロフェニルホスホン酸、p-ニトロフェニルリン酸、p-メトキシフェニルホスホン酸、p-メトキシフェニルリン酸、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸、p-ヒドロキシフェニルリン酸、p-トリルホスホン酸、p-トリルリン酸、p-アセチルフェニルホスホン酸、p-アセチルフェニルリン酸、p-シアノフェニルホスホン酸、p-シアノフェニルリン酸、m-クロルフェニルホスホン酸、m-クロルフェニルリン酸、メチルホスホン酸、メチレンジホスホン酸、エチルホスホン酸、エチレンジホスホン酸、2-カルボキシエチルホスホン酸、フォスフォノアセティックアシッド、2-フェニルエチルホスホン酸、2-ヒドロキシエチルホスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、アミノヘキシルリン酸、2-メトキシエチルホスホン酸、2-アセチルエチルホスホン酸、グリシン-N, N-ビス(メチレンフォスホン酸)、ホスホセリン、ホスホスレオニン、リン酸ピリドキサルなどが挙げられる。

【0021】式(II)の化合物の例としては、フェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ジメチルホスフィン酸、p-ニトロフェニルホスフィン酸、p-メトキシフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、p-トリルホスフィン酸、p-アセチルフェニルホスフィン酸、ビスニトロフェニルリン酸、リン酸ジオクチル、リン酸ジイソプロピル、リン酸ジブチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸ジエチルエステル、リン酸ジ-2-エチルヘキシルエステル、リン酸ジフェニルエステル、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、2-カルボキシエチルホスフィン酸、2-フェニルエチルホスフィン酸、2-ヒドロキシエチルホスフィン酸、2-メトキシエチルホスフィン酸、2-アセチルエチルホスフィン酸などが挙げられる。

【0022】これらの化合物は2種以上併用してもよい。これらの中で特に好ましい化合物としては、フェニルホスホン酸、フェニルリン酸、ナフチルホスホン酸、ナフチルリン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸が挙げられる。上記(I)の場合に用いられる酸性硫酸塩とは、水溶液中で酸性を示す硫酸塩のことであり、例えば硫酸アルミニウ

8

ム、硫酸アンモニウム、硫酸ベリリウム、硫酸マグネシウム等が挙げられる。好ましくは硫酸アルミニウムである。上記(2)、(3)の場合に用いられるジルコニウム化合物としては、いずれの水溶性ジルコニウム化合物でも用いることができる。具体的には、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸塩、テトラオクサラトジルコニウム酸塩、四酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニル等が挙げられる。好ましくは、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウムである。

【0023】本発明において下塗りを施す場合には、次のような方法で設けることができる。すなわち、上記(1)、(2)の場合では、水又はメタノール、エタノールなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記化合物を溶解させた溶液を塗布、乾燥する。この方法では、上記のような式(I)又は(II)の化合物を0.005~10重量%の濃度で溶解し、硫酸又は酸性硫酸塩、あるいはジルコニウム化合物を0.005~5重量%の濃度で溶解した塗布液を種々の方法で塗布できる。例えばパーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布等のいずれの方法を用いてもよい。また、水又はメタノール、エタノールなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に、上記化合物を溶解させた溶液に、上述の親水化処理を施したアルミニウム板を浸漬して化合物を吸着させ、しかる後、水などによって、洗浄、乾燥する方法でもよい。本発明の化合物を溶解した溶液に浸漬後、水などによって洗浄する方法では、上記の式(I)又は(II)の化合物の濃度は0.01~20重量%、好ましくは0.05~5重量%であり、硫酸又は酸性硫酸塩、あるいはジルコニウム化合物の濃度は、0.005~5重量%であり、浸漬温度は20℃~90℃、好ましくは25℃~70℃であり、浸漬時間は0.1秒~20分、好ましくは2秒~1分である。さらに、上記(3)の場合においてはジルコニウム化合物を水又はメタノール、エタノールなどに溶解させた処理液で処理し、水洗、乾燥を行った後、式(I)又は(II)で示される化合物を含む溶液を塗布する方法が好ましく用いられる。処理液中のジルコニウム化合物の濃度は0.005~10重量%が好ましい。

【0024】下塗りの乾燥後の被覆量は、 $2\text{mg}/\text{m}^2 \sim 200\text{mg}/\text{m}^2$ が適当であり、好ましくは $5\text{mg}/\text{m}^2 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $10\text{mg}/\text{m}^2 \sim 60\text{mg}/\text{m}^2$ である。上記の被覆量が $2\text{mg}/\text{m}^2$ より少ないと画像の汚れの低減効果及び耐刷性能が充分でない。また、 $200\text{mg}/\text{m}^2$ より多くなると、画像の汚れの低減効果はあるものの耐刷性能が充分なものが得られない。

【0025】本発明の下塗りを設ける際に使用する溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウム等の塩基性物質や、塩酸、リン酸等の酸性物質によりpHを調節し、pH0.5~5の範囲で使用することもでき

る。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のため、黄色染料を添加することもできる。また本発明の下塗り層には公知の例えばカルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアゴム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、トリエタノールアミン塩酸塩等のヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等を混合させることができる。本発明の下塗り層は、上記式(I)及び/又は(II)の化合物を10~99.9重量%含むことが好ましく、より好ましくは20~99.9重量%以上、最も好ましくは30~90重量%である。また、硫酸又は酸性硫酸塩、あるいはジルコニウム化合物は、下塗り層に0.1~90重量%、好ましくは1~80重量%、最も好ましくは10~70重量%である。

【0026】本発明に使用されるポジ型に作用する感光性物質としては、o-ナフトキノンジアジド化合物が好ましく、例えば、特公昭43-28403号公報に記載されている1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、もしくは1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドと2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンとのエステルが好ましい。その他の好適なo-ナフトキノンジアジド化合物としては、米国特許第3,046,120号および同第3,188,210号明細書中に記載されている1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルがある。その他の有用なo-ナフトキノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され、知られているものを用いることができる。たとえば、特開昭47-5303号、同昭48-63802号、同昭48-63803号、同昭48-96575号、同昭49-38701号、同昭48-13354号、特公昭41-11222号、同昭45-9610号、同昭49-17481号公報、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものをあげることができる。また、o-ナフトキノンジアジド化合物以外のポジ型に作用する感光性物質として、例えば特公昭56-2696号の明細書に記載されているオルトニトロカルビノールエステル基を有するポリマー化合物も本発明に使用することができる。

【0027】更に光分解により酸を発生する化合物と、酸により解離するC-O-C基又はC-O-Si基を有する化合物との混合物も感光性物質として本発明に使用することができる。例えば光分解により酸を発生する化合物と、アセタール又はO、N-アセタール化合物との組合せ(特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-

120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号)、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ(特開昭55-126236号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ(特開昭56-17345号)、シリルエステル化合物との組合せ(特開昭60-10247号)、シリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-37549号、特開昭60-121446号)などが挙げられる。これらのポジ型に作用する感光性物質は、組成物の全重量を基準として、好ましくは5~80重量%、より好ましくは10~50重量%の量で、感光性組成物中に含まれる。

【0028】o-キノンジアジド化合物は単独でも感光層を構成するが、アルカリ水に可溶性樹脂を結合剤(バインダー)としてこの種の樹脂と共に使用することが好ましい。このようなアルカリ水に可溶性の樹脂としては、この性質を有するノボラック樹脂があり、たとえばフェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、o-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-, 又はm-/p-, m-/o-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂などのクレゾールホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。

【0029】また、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシルスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシルスチレン、特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂も用いることができる。その他の好適なバインダーとして以下(1)~(13)に示すモノマーをその構成単位とする通常1~20万の分子量をもつ共重合体を挙げることができる。

(1) 芳香族水酸基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびヒドロキシルスチレン類、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド又はN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-, m-, p-ヒドロキシルスチレン、o-, m-, p-ヒドロキシフェニル-アクリレート又はメタクリレート、

(2) 脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、およびメタクリル酸エステル類、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート、(3) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、

【0030】(4) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリ

レート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等の(置換)アルキルアクリレート、(5) メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等の(置換)アルキルメタクリレート、(6) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド類、(7) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類、(8) ビニルアセテート、ビチルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、(9) スチレン、 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類、(10) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類、(11) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類、(12) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾル、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、

【0031】(13) N-(α -アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド、N-(m -アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド、N-(p -アミノ)スルホンルフェニルメタクリルアミド、N-(1-(3-アミノスルホンル)ナフチル)メタクリルアミド、N-(2-アミノスルホンルエチル)メタクリルアミド等のメタクリルアミド類、及び上記と同様の置換基を有するアクリルアミド類、また、 α -アミノスルホンルフェニルメタクリレート、 m -アミノスルホンルフェニルメタクリレート、 p -アミノスルホンルフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホンルナフチル)メタクリレート等のメタクリル酸エステル類、及び上記と同様の置換基を有するアクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド。更に、特願平5-183022号明細書に記載された下記一般式【III】で示されるカルボン酸基を有するN-フェニルアクリルアミド又はメタクリルアミド、および特願平6-52112号明細書に記載された下記一般式【IV】で示される活性イミノ基を有する構造単位を重合して得られる高分子化合物も用いることができる。

【0032】

10

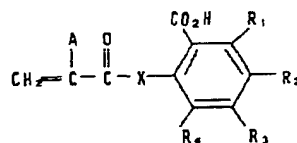
20

30

40

50

【化1】

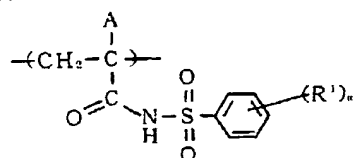


【III】

【0033】式【III】中、Aは、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表わし、Xは、酸素原子、NH、又はN-R₅（ここでR₅はアルキル基を示す）を表わし、R₁、R₂、R₃、及びR₄は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、-OR₆、-OCO-R₇、-NHCO-R₈、-NHCONHR₉、-CONHR₁₀、-COOR₁₁、-CONHR₁₂、-COR₁₃、-CONR₁₄R₁₅、-CN、もしくは-CHO基を表すか、又は、R₁、R₂、R₃、及びR₄は、そのうちの2個が結合して環を形成してもよく、R₆～R₁₅はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、又は置換アリール基を表わす。但し、R₁、R₂、R₃、及びR₄の内の少なくとも1つは水素原子以外の基を示す。また、R₅としては、炭素数1～6個のアルキル基、より好ましくは1～4個のアルキル基をあげることができる。

【0034】

【化2】



【IV】

【0035】式【IV】中、Aは水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。R'は炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。mは1から5の整数を表す。更に、上記の種々のモノマーと共重合し得るモノマーを共重合させてもよい。また、上記モノマーの共重合によって得られる共重合体を例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等によって修飾したものも含まれるがこれらに限られるものではない。更に、上記共重合体には(3)に掲げた不飽和カルボン酸を含有することが好ましく、共重合体の好ましいカルボン酸価の値は0～3 meq/g、さらに好ましくは、0.5～2.5 meq/gである。

【0036】上記共重合体の好ましい分子量は1～10万である。また上記共重合体には必要に応じて、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、を添加してもよい。このようなアルカリ可溶性の高分子化合物は、1種類あるいは2種類以上組みあわせることができ、全組成物の80重量%以下の添加量で用いられる。

【0037】次に、本発明におけるバインダーの代表的

な合成例を示すが、本発明はこれらの例によってなら限定されるものではない。

合成例1. 高分子化合物1の合成

N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド60.3g、アクリロニトリル10.0gおよびエチルアクリレート46.0gをジメチルホルムアミド232.6gに溶解し、窒素気流下、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.224gを重合開始剤として用い、65℃で7時間攪拌した。反応液を放冷した後、水5リットル中に再沈した。析出したポリマーを濾取し、乾燥することで高分子化合物1を110.4g(収率95%、 M_w 52,000)を得た。

【0038】更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、 α -ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用することは画像の感脂性を向上させる上で好ましい。

【0039】本発明に用いる感光性組成物には種々の添加剤を加えることができる。たとえば、耐刷性、焼き出し性、バーニング性、耐薬品性、現像性などの諸性能の改良を目的として、フェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン等の公知のアルカリ可溶性の高分子化合物を含有させることができる。かかるアルカリ可溶性の高分子化合物は、組成物の全重量を基準として上記感光層のバインダー樹脂に対して0~200重量%、より好ましくは0~100重量%の範囲で用いられる。

【0040】本発明に用いる感光性組成物中には、感度を高めるための環状酸無水物、露光後直ちに可視像を得るための焼出し剤、画像着色剤としての染料やその他のフィラーなどを加えることができる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されているような無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、ピロメリット酸等がある。これらの環状酸無水物を、組成物の全重量を基準として、1~15重量%含有させることによって感度を最大3倍程度に高めることができる。感光後直ちに可視像を得るための焼出し剤としては、露光によって酸を放出する感光性物質と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表としてあげることができる。具体的には特開昭50-36209号公報、特開昭53-8128号公報に記載されている α -ナフトキノンジアド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや特開昭53-36223号公報、特開昭54-74728号公報、特開昭63-58440号公報、欧州特許出願公開第05

05903A明細書に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せをあげることができる。画像着色剤としては、前記の塩形成性有機染料以外に他の染料も用いることができる。塩形成性有機染料も含む好適な染料としては、種々の油溶性染料および塩基染料をあげることができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#130、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上、オリエン化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット(CI42600)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)などをあげることができる。中でも特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。

【0041】また、塗布性を改良するためのアルキルエーテル類(例えばエチルセルロース、メチルセルロース)、フッ素系界面活性剤類(例えば特開昭62-170950号公報に記載のものが好ましい)、およびノニオン系界面活性剤(特にフッ素系界面活性剤が好ましい)、塗膜の柔軟性及び耐摩耗性を付与するための可塑剤(例えばブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー、この中で特にリン酸トリクレジルが好ましい)、画像部感脂性を向上させるための感脂化剤(例えば、特開昭55-527号公報記載のステレン-無水マレイン酸共重合体のアルコールによるハーフエステル化物、オクチルフェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、 p -ヒドロキシスチレンの50%脂肪酸エステル化物等)等が好ましく用いられる。これらの添加剤の添加量はその使用目的によって異なるが、一般に組成物中の全固形分に対して、0.01~30重量%である。

【0042】本発明に用いる感光性組成物を上記の各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布し、塗膜を乾燥することにより、感光層を形成することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチルなどがあり、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用することができる。そして、上記成分の溶液中の濃

度(固形分)は、2~50重量%が好ましい。また、塗布量は用途により異なるが、例えば感光性平版印刷版についていえば、一般的に固形分として0.5~3.0 g/m²が好ましい。塗布量が少なくなるにつれ感光性は大になるが、感光層の塗膜の物性、例えば機械的強度、感脂性等が低下する。

【0043】本発明に用いる感光性平版印刷版の現像液としてはpH12.5以下のアルカリ水溶液を使用することができ、より好ましくはpH8~11のアルカリ水溶液が使用される。このようなpH値とするため、使用される塩基性化合物としては、第3リン酸ナトリウム、第3リン酸カリウム、第3リン酸アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、第2リン酸カリウム、第2リン酸アンモニウムなどのリン酸塩、炭酸水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどの炭酸塩、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウムなどのホウ酸塩、および水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウムなどのアルカリ金属水酸化物が挙げられる。特に好ましいものとしては炭酸塩と炭酸水素塩の組合せである。これらは単独または混合して用いられる。また別の塩基性化合物として、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどのような水溶性有機アミン化合物が挙げられる。このうち特にモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが好ましく、無機アルカリ金属塩などと組み合わせて使用してもよい。

【0044】これらの塩基性化合物の水溶液中の濃度は、前述のようにpH12.5以下、より好ましくはpH8~11となるような範囲で使用されるが、一般的には0.05~10重量%の範囲から選ぶことができる。また必要に応じて、現像液中にアニオン界面活性剤を加えてもよい。アニオン界面活性剤としては例えば、ラウリルアルコールスルフェートのナトリウム塩、オクチルアルコールスルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールスルフェートのアンモニウム塩、第2ナトリウムアルキルスルフェートなどの炭素数8~22の高級アルコール硫酸エステル塩類、例えばセチルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩などのような脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、例えばドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩などのようなアルキルアリールスルホン酸塩類、例えばC₁₇H₃₃CON(CH₃)CH₂CH₂SO₃Naなどのようなアルキル

アミドのスルホン酸塩類、例えばナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪酸エステルのスルホン酸塩類などが含まれる。アニオン界面活性剤は、使用時の現像液の総重量に対して0.1~5重量%の範囲で含有させておくことが適当である。0.1重量%よりも少なくなるとその使用効果が低くなり、5重量%よりも多くなると、画像部の色素の溶出(色抜け)が過多になったり、画像の耐摩耗性などの機械的、化学的強度が劣化するなどの弊害が出てくる。

【0045】本発明のポジ型感光性平版印刷版は、有機溶剤を実質的に含有しない現像液に適している。しかし、場合によっては更に、ベンジルアルコール等の水と混合しうような有機溶媒を現像液に加えてもよい。有機溶媒としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは5重量%以下のものから選ばれる。たとえば1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニルプロパノール-1、4-フェニルブタノール-1、4-フェニルブタノール-2、2-フェニルブタノール-1、2-フェキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール及び3-メチルシクロヘキサノール等をあげることができる。有機溶媒の含有量は使用時の現像液の全重量に対して1~5重量%が好適である。その使用量は、アニオン界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、アニオン界面活性剤の量を増加させることが好ましい。これはアニオン界面活性剤の量が少ない状態で、有機溶媒の量を多く用いると有機溶媒が溶解せず、従って良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0046】また、さらに必要に応じて、消泡剤及び硬水軟化剤のような添加剤を現像液中に含有させることもできる。硬水軟化剤としては、例えば、Na₂P₂O₇、Na₅P₃O₁₀、Na₃P₃O₉、Na₂O₄P(NaO₃P)PO₃Na₂、カルゴン(ポリメタリン酸ナトリウム)などのポリリン酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,2-ジアミノシクロヘキサントラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他、2-ホスホノブタントリカルボン酸-1,2,4,そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホス

ホノブタントリカルボン酸-2, 3, 4, そのカリウム塩、そのナトリウム塩; 1-ホスホノエタントリカルボン酸-1, 2, 2, そのカリウム塩、そのナトリウム塩; 1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩; アミノトリ(メチレンホスホン酸)、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。このような硬水軟化剤の最適量は使用される硬水の硬度およびその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に0.01~5重量%、より好ましくは0.01~0.5重量%の範囲で含有させられる。

【0047】本発明の感光性平版印刷版の露光に使用される光源としては、カーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、タングステンランプ、メタルハライドランプなどがある。本発明の感光性平版印刷版は、特開昭54-8002号、同55-115045号、特開昭59-58431号の各公報に記載されている方法で製版処理してもよいことは言うまでもない。即ち、現像処理後、水洗してから不感脂化処理、またはそのまま不感脂化処理、または酸を含む水溶液での処理、または酸を含む水溶液で処理後不感脂化処理を施してもよい。さらに、この種の感光性平版印刷版の現像工程では、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。この場合、米国特許第4,882,246号に記載されている方法で補充することが好ましい。また、上記のような製版処理は、特開平2-7054号、同2-32357号に記載されているような自動現像機で行なうことが好ましい。また、本発明の感光性平版印刷版を画像露光し、現像し、水洗又はリンスしたのちに、不必要な画像部の消去を行なう場合には、特公平2-13293号公報に記載されているよ*

| | | | |
|-----|-----------|-------|--------|
| (I) | フェニルホスホン酸 | 0.2% | ……実施例1 |
| | 硫酸 | 0.05% | |
| | メタノール | 40% | |
| | 水 | 60% | |

実施例1と同様にして、下塗り液(I)の硫酸の濃度を0.1%に代えたもの(実施例2)、0.2%に代えたもの(実施例3)、0.3%に代えたもの(実施例4)を用いた下塗り液を支持体Aに塗布した支持体を作製した。また、下塗り液(I)のフェニルホスホン酸の濃度を0.4%に代え、硫酸の濃度を0.1%に代えたものを用いた下塗り液を、乾燥後の被覆量が20mg/m²となるように支持体Aに塗布した支持体を作製した(実施例5)。更に、下塗り液(I)の硫酸の代わりに、オキシ塩化ジルコニウム0.1%とし、乾燥後の被覆量が10mg/m²となるように支持体Aに塗布した支持体を作製した(実施例6)。

【0050】一方比較のために、支持体Aにおいて陽極酸化処理までしなせず、親水化処理及び下塗り層の塗布

2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと

*うな消去液を用いることが好ましい。更に製版工程の最終工程で所望により塗布される不感脂化ガムとしては、特公昭62-16834号、同62-25118号、同63-52600号、特開昭62-7595号、同62-11693号、同62-83194号の各公報に記載されているものが好ましい。更にまた、本発明の感光性平版印刷版を画像露光し、現像し、水洗又はリンスし、所望により消去作業をし、水洗したのちにバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に開示されているような整面液で処理することが好ましい。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。なお、パーセント表示は、他に指定のない限り、すべて重量%を示す。

【0049】<実施例1~6、比較例1~8>厚さ0.15mmの2S材アルミニウム板を80℃に保たれた第三リン酸ナトリウムの10%水溶液に30秒間浸漬して脱脂し、パミスラリーをアルミニウム板上に流しながらナイロンブラッシで砂目立て後、60℃のアルミン酸ナトリウム水溶液中で10秒間エッチングし、引続き硫酸水素ナトリウム3%水溶液で洗滌した。このアルミニウム板を20%硫酸中で電流密度2A/dm²において2分間陽極酸化し、その後、70℃の2.5%ケイ酸ナトリウム水溶液で1分間親水化処理し、アルミニウム板支持体Aを作製した。このように処理された支持体Aの表面に、下記組成の下塗り液(I)を塗布し90℃1分間乾燥し、下塗り層を設けた。乾燥後の被覆量は10mg/m²であった。

は行わなかった支持体(比較例1)を作製した。支持体Aにおいて陽極酸化処理し、更に親水化処理したのみの支持体(比較例2)を作製した。支持体Aにおいて陽極酸化処理、親水化処理及び上記下塗り液(I)中の硫酸のみを除いた下塗り液により下塗り層を設けた支持体(比較例3)を作製した。実施例5における下塗り液中の硫酸を除いた以外は、実施例5と同様に支持体(比較例4)を作製した。更に、実施例1における0.05%の硫酸の代わりに、0.1%シュウ酸(比較例5)、0.1%リン酸(比較例6)、0.1%塩酸(比較例7)、0.1%硝酸(比較例8)を用いた以外は、実施例1と同様に支持体を作製した。このようにして作製した各支持体に下記に示す感光液を塗布した。

ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニ
ルクロリドとのエステル化物(エステル化率: 9
0mol %)

0.47重量部

前記高分子化合物1

1.15重量部

2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス
(トリクロロメチル)-s-トリアジン

0.02重量部

ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニ
ルクロリド

0.01重量部

エチルバイオレット(保土谷化学(株)の染料)

0.016重量部

メガファックF-177(大日本インキ化学工業
(株)製フッ素系界面活性剤)

0.004重量部

メチルエチルケトン

12重量部

メタノール

4重量部

エチレンジクロリド

4重量部

塗布乾燥重量は2.1g/m²であった。

*光し、次に示す組成の現像液(pH9.9)を用いて自
動現像機にて25℃で30秒間現像した。

【0051】これらの感光性平版印刷版を30アンペア
のカーボンアーク灯で70cmの距離から45秒間画像露*

原液(1:4に水で希釈して使用する)

水

75重量部

炭酸水素カリウム

3.5重量部

炭酸カリウム

7重量部

ベレックスNBL(花王アトラス(株)製)

20重量部

フェニルセルソルブ

2重量部

【0052】このように現像した後、十分水洗し、消去
液にて不要部を消去し、ガム引きしたのち、得られた平
版印刷版をハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mにかけ
た。インキは大日本インキ(株)製グラフGを用い、湿
し水はイソプロパノール10%に富士写真フイルム
(株)製EU-3を1%添加した物を用い、コート紙に
印刷した。この時の印刷物の非画像部の汚れと耐刷力を
下記のように評価した。その結果を表-Aに示した。

1) 印刷物の非画像部の汚れ

印刷物の非画像部を目視で評価し、汚れが全くないもの
をA、汚れが極めてわずかなものをB、やや汚れたもの
をC、ひどく汚れたものをDと評価した。

2) 耐刷力

画像部が摩耗してインキが付着なくなり、正常な印刷
物が得られなくなるまでの正常な印刷物の印刷枚数で表
し、耐刷性の劣るものは少ない枚数になる。

【0053】

【表1】

表-A

| | 陽極酸化 | 親水化処理 | 下塗り層* | | | 耐刷力 | 汚れ |
|-------|------|-------|----------------|------------------|----------------------|------|----|
| | | | リン化合物 | 添加剤 | 塗布量 | | |
| 比較例 1 | あり | なし | — | — | — | 10万 | D |
| 比較例 2 | あり | あり | — | — | — | 0.5万 | A |
| 比較例 3 | あり | あり | フエニルホスホン酸 0.2% | — | 10 mg/m ² | 3万 | A |
| 比較例 4 | あり | あり | フエニルホスホン酸 0.4% | — | 20 mg/m ² | 3万 | A |
| 比較例 5 | あり | あり | フエニルホスホン酸 0.2% | シュウ酸 0.1% | 10 mg/m ² | 2万 | A |
| 比較例 6 | あり | あり | フエニルホスホン酸 0.2% | リン酸 0.1% | 10 mg/m ² | 0.5万 | A |
| 比較例 7 | あり | あり | フエニルホスホン酸 0.2% | 塩酸 0.1% | 10 mg/m ² | 3万 | A |
| 比較例 8 | あり | あり | フエニルホスホン酸 0.2% | 硝酸 0.1% | 10 mg/m ² | 4万 | B |
| 実施例 1 | あり | あり | フエニルホスホン酸 0.2% | 硫酸 0.05% | 10 mg/m ² | 6万 | A |
| 実施例 2 | あり | あり | フエニルホスホン酸 0.2% | 硫酸 0.1% | 10 mg/m ² | 8万 | A |
| 実施例 3 | あり | あり | フエニルホスホン酸 0.2% | 硫酸 0.2% | 10 mg/m ² | 8万 | A |
| 実施例 4 | あり | あり | フエニルホスホン酸 0.2% | 硫酸 0.3% | 10 mg/m ² | 8万 | A |
| 実施例 5 | あり | あり | フエニルホスホン酸 0.4% | 硫酸 0.1% | 20 mg/m ² | 7.5万 | A |
| 実施例 6 | あり | あり | フエニルホスホン酸 0.2% | オキシ塩化ジルコニウム 0.1% | 10 mg/m ² | 8万 | A |

*下塗り層の溶媒は、H₂O:60%、メタノール:40%を用いた。

【0054】表-Aの結果から、本発明による感光性平板印刷版は、比較例に比べて、印刷物の非画像部の汚れ、耐刷力のいずれも充分な性能であることがわかる。即ち、比較例3及び4に示すように、下塗り層にホスホン酸化合物のみを含み、硫酸又はジルコニウム化合物を含まないものは、両方含む実施例1～6における印刷枚数と比較して少なく、不充分であることが判る。また、比較例6～8において、硫酸又はジルコニウム化合物の代わりに別の無機酸である、シュウ酸、リン酸、塩酸及び硝酸を用いても、本発明のような良好な耐刷性は得られず、実施例1～6に示すように硫酸又は酸性硫酸塩、あるいはジルコニウム化合物が効果があることが判る。

【0055】実施例7～9及び比較例9～11
厚さ0.30mmのアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液を用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウム水溶液に70℃で60秒間、アルミニウム板を浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20%HNO₃で中和洗浄、水洗した。これをV_A=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クロン/dm²の陽極時電流量で電解粗面処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.6μ(Ra表

示)であった。引き続いて、アルミニウム板を30%のH₂SO₄水溶液中に浸漬し55℃で2分間デスマットした後、20%H₂SO₄水溶液中、電流密度2A/dm²において2.7g/m²の酸化皮膜重量になるように陽極酸化した。その後、アルミニウム板を70℃の珪酸ソーダの2.5%水溶液に1分間浸漬して親水化処理し、水洗し、乾燥した。更に、60℃の0.1モル/リットルのオキシ塩化ジルコニウム水溶液に60秒間浸漬し、水洗、乾燥した。更に、このように処理したアルミニウム板の表面に、下記組成の下塗り液(II)を塗布し、80℃で30秒間乾燥して、支持体B(実施例7)を作製した。乾燥後の被覆量は10mg/m²であった。

下塗り液(II)

| | |
|-----------|-------|
| フェニルホスホン酸 | 0.20% |
| メタノール | 40% |
| 水 | 60% |

【0056】また、実施例7において、0.1モル/リットルのオキシ塩化ジルコニウム水溶液での処理を、30℃、30秒処理にした以外は、実施例7と同様に支持体(実施例8)を作製した。更に実施例7においてオキシ塩化ジルコニウム水溶液を用いる代わりに硝酸ジルコニウムを用いる以外は、実施例7と同様に支持体(実施

例9)を作製した。一方、比較例として、実施例7において、陽極酸化までの処理のみを行った支持体(比較例9)を作製した。実施例7において、陽極酸化処理、親水化処理まで行った支持体(比較例10)を作製した。実施例7において、0.1モル/リットルのオキシ塩化ジルコニウム水溶液による60℃、60秒処理の代わり*

感光液(A)

| | |
|----------------------------------|---------|
| 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドと | 0.5 g |
| 2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンとのエステル化反応物 | |
| フェノールホルムアルデヒド樹脂(重量平均分子 | |
| 量: 2300) | 2.0 g |
| 2-(p-ブトキシフェニル)-4, 6- | 0.02 g |
| ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン | |
| ナフトキノ-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド | 0.03 g |
| クリスタルバイオレット | 0.01 g |
| オイルブルー#603(オリエント化学工業株式会社製) | 0.015 g |
| エチレンジクロリド | 18 g |
| 2-メトキシエチルアセテート | 12 g |

【0057】これらの感光性平版印刷版をそれぞれ2kwのメタルハイドランプで1mの距離よりポジ透明原画を通して40秒間露光した。露光した感光性平版印刷版を次に示す条件で現像処理を行った。すなわち、まず富士写真フィルム(株)製自現機スタブロン900NPに下記の現像原液-2を水で4倍希釈した現像液(pH10)と富士フィルム(株)製フィニシャーFP-2をそれぞれ仕込み、現像液温30℃、現像時間30秒の条件にて現像処理を行った。

現像原液-2

| | |
|-------------|-----|
| 炭酸ナトリウム・1水塩 | 6 g |
| 炭酸水素ナトリウム | 3 g |

※30

表-B

| | 陽極酸化 | 親水化処理 | 下塗り層 | | 耐刷力 | 汚れ |
|-------|------|-------|---|--------------------------|------|----|
| | | | 後処理 | 下塗り | | |
| 比較例9 | あり | なし | — | — | 10万 | D |
| 比較例10 | あり | あり | — | — | 0.5万 | A |
| 比較例11 | あり | あり | H ₂ SO ₄ , 30℃, 15' | 7,2-ビス(4-ヒドロキシ)ベンゾ酸 0.2% | 4万 | B |
| 実施例7 | あり | あり | オキシ塩化ジルコニウム 0.1mol/l, 60℃, 60' | 7,2-ビス(4-ヒドロキシ)ベンゾ酸 0.2% | 10万 | A |
| 実施例8 | あり | あり | オキシ塩化ジルコニウム 0.1mol/l, 30℃, 30' | 7,2-ビス(4-ヒドロキシ)ベンゾ酸 0.2% | 10万 | A |
| 実施例9 | あり | あり | 硝酸ジルコニウム 0.1mol/l, 60℃, 60' | 7,2-ビス(4-ヒドロキシ)ベンゾ酸 0.2% | 10万 | A |

【0060】表-Bの結果から、本発明による感光性平版印刷版は、比較例に比べて、印刷物の非画像部の汚れ、耐刷力のいずれも十分な性能であることがわかる。

50

*に、pH2に調整した硫酸水溶液で30℃、15秒処理を行った以外は実施例7と同様に支持体(比較例11)を作製した。次にこれらの支持体上に下記の感光液(A)をロッドコーティングで25ml/m²の量で塗設し、100℃で1分間乾燥してポジ型感光性平版印刷版を得た。乾燥後の塗布量は約2.0g/m²であった。

| | |
|-----------------------|-------|
| ※エチレンジアミンテトラ酢酸 | 2 g |
| 20 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム | 1 g |
| 水 | 100 g |

【0058】現像処理後、常法に従って処理して、平版印刷版を得た。こうして得られた平版印刷版をコモリ(株)製印刷機リスロンにかけた。インキ、湿し水、紙等は実施例1に一致させた。実施例1と同様に、印刷物の非画像部の汚れ及び耐刷性の評価を行なった。これらの結果を表-Bに示す。

【0059】

【表2】

即ち、比較例11に示すように、ジルコニウム化合物以外の後処理では、両方含む実施例7~9における印刷枚数と比較して少なく、不十分であることが判る。

【0061】

【発明の効果】本発明により、環境上及び取扱安全上において好適なシリケートを含まない低pH現像液に適合

し、画像部とアルミニウム板との密着性が強く耐刷性能の改善された、画像汚れのないポジ型平版印刷版を提供できる。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07314937 A**

(43) Date of publication of application: **05.12.95**

(51) Int. Cl.

B41N 3/03
B41N 1/08
G03F 7/00

(21) Application number: **06108678**

(22) Date of filing: **23.05.94**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **KIMURA TAKESHI**
TAKAMIYA SHUICHI

**(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC
PRINTING PLATE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a positive lithographic printing plate which conforms to a low pH developer without silicate which is preferable in terms of environment and safety in handling and has strong adhesion between an image part and a aluminum plate and improved plate wear.

CONSTITUTION: A primer layer containing sulfuric acid

or acidic sulfate, or a zirconium compound and a compound expressed by a formula of $R^1(PO(OH)_2)_n$ or $R^1(PO(OH)(R^2))_n$ (n is 1 or 2, R^1 , R^2 are alkyl, alkoxy, aryloxy, aryl, acyl, and acyloxy for $n=1$, and R^1 is alkylene and arylene for $n=2$, R^2 is defined) is formed on an aluminum plate which, after being subjected to anodic oxidation, was treated to become hydrophilic. A positive photosensitive layer is installed on the primer layer to make a positive photosensitive lithographic printing plate.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] On the aluminum plate which carried out anodizing and performed hydrophilicity-ized processing after that (a) The compound expressed or R1 n (PO (OH) and (R2)) Compound expressed with R1 n (PO2 (OH)) (when it is 1 or 2 and n is 1, n) R1 and R2 Respectively The alkyl group which is not replaced [substitution or], an alkoxy group, It is R1, when an aryloxy machine, an aryl group, an acyl group, and an acyloxy machine are expressed and n is 2. The alkylene machine or arylene machine which is not replaced [substitution or] is expressed. R2 The positive-type photosensitivity lithography version characterized by being obtained by applying the application liquid containing the (b) sulfuric acid or an acid sulfate, drying and it is as the aforementioned definition, applying the application liquid which contains a positive-type photosensitivity constituent on it further, and drying.

[Claim 2] On the aluminum plate which carried out anodizing and performed hydrophilicity-ized processing after that (a) The compound expressed or R1 n (PO (OH) and (R2)) Compound expressed with R1 n (PO2 (OH)) (when it is 1 or 2 and n is 1, n) R1 and R2 Respectively The alkyl group which is not replaced [substitution or], an alkoxy group, It is R1, when an aryloxy machine, an aryl group, an acyl group, and an acyloxy machine are expressed and n is 2. The alkylene machine or arylene machine which is not replaced [substitution or] is expressed. R2 The positive-type photosensitivity lithography version characterized by being obtained by applying the application liquid containing the (c) zirconium compound, drying and it is as the aforementioned definition, applying the application liquid which contains a positive-type photosensitivity constituent on it further, and drying.

[Claim 3] The aluminum plate top which carried out anodizing and performed hydrophilicity-ized processing after that (c) It processes with the processing liquid containing a zirconium compound, and is (a) R1 n (PO2 (OH)) on it. The compound expressed, Or the compound expressed with R1 n (PO (OH) and (R2)) (when it is 1 or 2 and n is 1, n) R1 and R2 Respectively The alkyl group which is not replaced [substitution or], an alkoxy group, It is R1, when an aryloxy machine, an aryl group, an acyl group, and an acyloxy machine are expressed and n is 2. The alkylene machine or arylene machine which is not replaced [substitution or] is expressed. R2 the passage of the aforementioned definition -- it is -- the positive-type photosensitivity lithography version characterized by being obtained by applying the application liquid to contain, drying, applying the application liquid which contains a positive-type photosensitivity constituent on it further, and drying

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention performs an under coat in detail about the positive-type photosensitivity lithography version on the aluminum plate which performed hydrophilicity-ized processing, and relates to the positive-type photosensitivity lithography version which applied the photosensitive layer on it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the lithography version develops the photosensitive lithography version which painted the photosensitive constituent in the shape of a thin layer on the aluminum plate after picture exposure, and is obtained. The above-mentioned aluminum plate is solution, such as an acid after split-face-ized processing of the mechanical method like the brush grain method or the ball grain method, the method which combined the electrochemical process or both like the electrolysis grain method was usually given and the front face was made into the shape of crepe, or alkali. It *****, after passing through anodizing further, hydrophilicity-ized processing is performed by request and it considers as the base material for the lithography versions, and a photosensitive layer is prepared on this base material, and it considers as the photosensitive lithography version (the so-called PS plate). Usually, this PS plate gives image exposure, development, correction, and a gum length process, is used as the lithography version, and attaches and prints this to a printing machine.

[0003] As for the development in the above-mentioned lithography version, in the case of a positive-type PS plate, the silicate solution of high pH has been used. Since this liquid has not only development but the function which hydrophilicity-izes an aluminum plate, it has the advantage that the process which hydrophilicity-izes a base material beforehand is not needed. On the other hand, since this liquid was a strong base (pH 12 or more), it had a problem in the environmental side in processing of the waste fluid of a developer, the problem was in the safety at the time of the handling of a developer, and the aluminum of an aluminum base material generated [the dissolution, the problem of re-depositing, adhering to a PS plate having become dirt of a picture or blocking the spray pipe of an auto-processor, etc.] it in the developer further at the time of a development. Then, the method of hydrophilicity-ization-processing the support surface beforehand at the time of base material manufacture of a PS plate for the reason is proposed as a developer using the developer of low pH excluding the silicate.

[0004] There is the method of hydrophilicity-izing the aluminum support surface which carried out anodizing as hydrophilicity-ized processing for that by polyvinyl phosphonic acid processing currently indicated by fluoridation zirconic acid processing which is indicated by alkali-metal silicate processing (for example, specific-silicate solution) which is indicated by for example, the U.S. Pat. No. 3,181,461 specification etc., or JP,36-22063,B, or the U.S. Pat. No. 3,276,868 specification. However, by these methods, although the dirt of the non-picture section of printed matter improved, since adhesion with a photosensitive constituent and a base material was not enough, printing number of sheets did not become about hundreds of sheets, but the problem was in print durability ability.

[0005] Moreover, amino acid currently indicated by JP,60-149491,A in addition to this on the

aluminum base material which carried out anodizing and its salts (alkali-metal salts, such as Na salt and K salt, an ammonium salt, a hydrochloride, an oxalate, acetate, phosphoric acid salt, etc.), The method of carrying out the under coat of the compound which has the amino group and phosphonic acid machine which are indicated by the amines which have the hydroxyl group currently indicated by JP,60-232998,A and its salts (a hydrochloride, an oxalate, phosphoric acid salt, etc.), and JP,63-165183,A, or its salt etc. is proposed. However, by these methods, when the developer got fatigued, above-mentioned dirt was generated and it deteriorated rather than the case where an under coat does not have print durability ability, further. Furthermore, the photosensitive lithography version which prepared the organic layer which has a specific phosphonic acid compound on anodizing and the aluminum plate hydrophilicity-ization-processed further, and prepared the positive-type photosensitive layer on it is proposed by JP,4-282637,A. It is reported that print durability ability is excellent, and there are few remaining colors of the non-picture section, and the few lithography version of the remains dirt of correction with elimination liquid is obtained by this. Furthermore, the method of processing the aluminum plate which anodized in acid solution to alkali-metal silicate solution and a degree, preparing a hydrophilic under coat in JP,5-278362,A further, and preparing a photosensitive layer on it is indicated. The photosensitive lithography version obtained by this is excellent in print durability, and has few amounts of dissolutions of the aluminum to a high pH alkali developer, and generating of dregs and sludge is suppressed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there was a problem that the adhesion of a base material and a photosensitive layer was still inadequate, and print durability will deteriorate even if it uses hydrophilicity-ized processing the organic layer which contains a phosphonic acid compound given in JP,4-282637,A in the case of the positive-type lithography version, or given in JP,5-278362,A. That is, by the conventional method, if a support surface is hydrophilicity-ized enough, the adhesion of the support surface and photosensitive layer which were hydrophilicity-ized will become inadequate, and the print durability ability at the time of printing will become inadequate. Moreover, when hydrophilicity-ized processing was adjusted so that the adhesion of a base material and a photosensitive layer might be improved conversely, the hydrophilic property of a base material became inadequate, ink adhesion was seen by printed matter, and there was a problem of becoming dirt of the non-picture section.

[0007] Therefore, the purpose of this invention is to solve the above-mentioned conventional problem, and is to offer the positive-type lithography version without dirt with which the low pH developer which does not contain a suitable silicate on environment and on handling safe was suited, the adhesion of the picture section and an aluminum plate is strong, and print durability ability has been improved.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose of this invention is attained by the following composition.

(1) On the aluminum plate which carried out anodizing and performed hydrophilicity-ized processing after that (a) The compound expressed or $R_1 n (PO(OH) \text{ and } (R_2))$ Compound expressed with $R_1 n (PO_2(OH))$ (when it is 1 or 2 and n is 1, n) R_1 and R_2 Respectively The alkyl group which is not replaced [substitution or], an alkoxy group, It is R_1 , when an aryloxy machine, an aryl group, an acyl group, and an acyloxy machine are expressed and n is 2. The alkylene machine or arylene machine which is not replaced [substitution or] is expressed. R_2 The positive-type photosensitivity lithography version characterized by being obtained by applying the application liquid containing the (b) sulfuric acid or an acid sulfate, drying and it is as the aforementioned definition, applying the application liquid which contains a positive-type photosensitivity constituent on it further, and drying.

[0009] (2) On the aluminum plate which carried out anodizing and performed hydrophilicity-ized processing after that (a) The compound expressed or $R_1 n (PO(OH) \text{ and } (R_2))$ Compound expressed with $R_1 n (PO_2(OH))$ (when it is 1 or 2 and n is 1, n) R_1 and R_2 Respectively The alkyl group which is not replaced [substitution or], an alkoxy group, It is R_1 , when an aryloxy machine, an aryl group, an acyl group, and an acyloxy machine are expressed and n is 2. The

alkylene machine or arylene machine which is not replaced [substitution or] is expressed. R2 The positive-type photosensitivity lithography version characterized by being obtained by applying the application liquid containing the (c) zirconium compound, drying and it is as the aforementioned definition, applying the application liquid which contains a positive-type photosensitivity constituent on it further, and drying.

[0010] (3) Carry out anodizing and process the aluminum plate top which performed hydrophilicity-ized processing after that with the processing liquid containing a zirconium compound. Compound moreover expressed with (a) R1 n (PO2 (OH)) The compound expressed or R1 n (PO (OH) and (R2)) (when it is 1 or 2 and n is 1, n) R1 and R2 Respectively The alkyl group which is not replaced [substitution or], an alkoxy group, It is R1, when an aryloxy machine, an aryl group, an acyl group, and an acyloxy machine are expressed and n is 2. The alkylene machine or arylene machine which is not replaced [substitution or] is expressed. R2 the passage of the aforementioned definition -- it is -- the positive-type photosensitivity lithography version characterized by being obtained by applying the application liquid to contain, drying, applying the application liquid which contains a positive-type photosensitivity constituent on it further, and drying

[0011] That is, the adhesion of the photosensitive layer worsened by an aluminum support surface's being enough hydrophilicity-ized by this invention by hydrophilicity-ized processing, and not seeing most picture dirt by the ink adhesion at the time of printing, and hydrophilicity-izing an aluminum base material and a base material has been improved splendidly, and the print durability at the time of printing became good. Furthermore, the conformity of the photosensitive lithography version of this invention in the developer of low pH which does not contain a silicate by having hydrophilicity-ized the aluminum base material enough beforehand, and having improved the adhesion of a photosensitive layer and a base material like **** was attained, and, thereby, the processing aptitude of this development waste fluid and the safety at the time of developer handling became good.

[0012] this invention is explained in detail below. The aluminum plates used in this invention are plates, such as a pure aluminium and an aluminium alloy which makes aluminum a principal component and contains the different atom of a minute amount. There are silicon, iron, manganese, copper, magnesium, chromium, zinc, a bismuth, nickel, titanium, etc. in this different atom. The content of the different atom in an alloy is at most 10 or less % of the weight. Although the suitable aluminum for this invention is a pure aluminium, since manufacture on refinement technology is difficult for completely pure aluminum, its low thing of the content of a different atom is as much as possible good. Moreover, if it is the aluminium alloy of the content of the grade mentioned above, it can be called the material which can be applied to this invention. Thus, the composition is not specified and the aluminum plate applied to this invention can use the thing of the material of well-known and official business suitably conventionally. The thickness of the aluminum plate used for this invention is about 0.1mm - about 0.5mm.

[0013] an aluminum plate -- split-face-izing -- degreasing processing by the surfactant or alkaline solution in order to precede processing and for a request to remove surface rolling oil is performed In addition, even if only one side can be used for the photosensitive lithography version of this invention, it may be what can use both sides by same processing. Since the same is said of both sides, the following explains the case of one side. First, although an aluminum plate is split-face--ization-processed, it has the method of split-face-izing a front face mechanically, the method of dissolving a front face electrochemically, and the method of carrying out the selective dissolution of the front face chemically as a split-face-ized art. As a method of split-face-izing a front face mechanically, the well-known method called the ball grinding method, a brushing method, the blast grinding method, buffing, etc. can be used. Moreover, the method of performing by an alternating current or direct current in a hydrochloric acid or the nitric-acid electrolytic solution as an electrochemical split-face-ized method is used preferably. Moreover, the method which combined both as indicated by JP,54-63902,A can also be used preferably.

[0014] Thus, the split-face-ized aluminum plate is alkali-etching-processed and neutralization processed if needed. If a porosity oxide film is formed as an electrolyte used for anodizing of an aluminum plate, anythings can be used, generally a sulfuric acid, phosphoric acid, oxalic acid,

chromic acids, or those mixed acids are used, and the concentration of those electrolytes is suitably decided according to an electrolytic kind.

[0015] Although it cannot generally specify since the processing conditions of anodic oxidation change variously with the electrolyte to be used, generally electrolytic concentration is suitable for them, if a 1 - 80-% of the weight solution and solution temperature are in 5-70 degrees C, current density 5 - 60 A/dm², voltage 1-100V, and the range for 10 seconds - electrolysis time 50 minutes. The amount of an anodic oxide film is 1.0g/m². Although the above is suitable, it is 2.0 - 6.0 g/m² more preferably. It is a range. If there are few anodic oxide films than 1.0g, print durability is inadequate, or it becomes easy to produce the so-called "blemish dirt" with which it becomes easy to take lessons for a blemish from the non-picture section of the lithography version, and ink adheres to the portion of a blemish at the time of printing.

[0016] The hydrophilicity-ized processing known conventionally is used as hydrophilicity-ized processing in which it is used after performing above-mentioned processing. As such hydrophilicity-ized processing, there is the alkali-metal silicate (for example, specific-silicate solution) method which is indicated by U.S. Pat. No. 2,714,066, No. 3,181,461, No. 3,280,734, and No. 3,902,734. or [that immersing processing of the base material is carried out in specific-silicate solution in this method] -- or electrolysis processing is carried out Or the method of processing by polyvinyl phosphonic acid which is indicated by the fluoridation zirconic acid potassium currently indicated by JP,36-22063,B and U.S. Pat. No. 3,276,868, No. 4,153,461, and No. 4,689,272 etc. is used. Especially desirable hydrophilicity-ized processing is alkali-metal silicate processing in these.

[0017] In this invention, an under coat is performed, after performing an under coat by the various methods of mentioning later on an aluminum plate after performing these hydrophilicity-ized processings or processing with zirconium compound content processing liquid. In the above (1), it sets and is (I) R1. (PO₂ (OH))_n Or (II) R1 n (PO (OH) and (R2)) The under coat containing the compound expressed, and a sulfuric acid or an acid sulfate is prepared. In the above (2), it sets and is (I) R1. (PO₂ (OH))_n Or (II) R1 n (PO (OH) and (R2)) The under coat containing the compound expressed and a zirconium compound is prepared. (I) R1 after processing with the processing liquid which contains a zirconium compound in the above (3) (PO₂ (OH))_n Or (II) R1 n (PO (OH) and (R2)) The application liquid containing the compound expressed is applied and it dries. In the case of (3), the compound by which the back shell application was carried out with the zirconium compound processed previously becomes with ****, and what forms the under coat and the same layer is presumed.

[0018] The compound of the above (I) or (II) used for this invention (I) R1 (PO₂ (OH))_n The aliphatic compound or aromatic compound (n is 1 or 2) which is not replaced [the substitution expressed or], (II) R1 n (PO (OH) and (R2)) When the aliphatic compound which is not replaced [the substitution expressed or] or an aromatic compound (n is 1 or 2), and [n are 1, R1 and R2 Respectively The alkyl group which is not replaced [substitution or] (preferably thing of carbon numbers 1-14), An alkoxy group (preferably thing of carbon numbers 1-14), an aryloxy machine (preferably thing of carbon numbers 6-10), An aryl group (preferably thing of carbon numbers 6-10), an acyl group (preferably thing of carbon numbers 1-14), It is R1, when it is an acyloxy machine (preferably thing of carbon numbers 1-14) and n is 2. An alkylene machine (preferably thing of carbon numbers 1-14) or an arylene machine (preferably thing of carbon numbers 6-10) is expressed. R2 It is as the aforementioned definition. as a substituent Alkyl group (However, it restricts to the substituent to an aryl residue), an aryl group (However, it restricts to the substituent to an alkyl residue), an alkoxy group, an acyl group. They are at least one sort of compounds chosen from the compound group which consists of] to which at least one sort chosen from an acyloxy machine, an aryloxy machine, a vinyl group, a hydroxyl, the carboxyl group, the cyano group, the nitro group, and the halogen is mentioned.

[0019] As an aryloxy machine, an acetoxymachine, a propionyloxy machine, a pivaloyloxy machine, etc. are mentioned as a formyl machine, an acetyl group, a propionyl machine, a benzoyl, and an acyloxy machine as a phenyl group, o-tolyl group, m-tolyl group, p-tolyl group, p-chlorophenyl machine, and an acyl group as a phenoxy machine, p-chloro phenoxy machine, p-methylphenoxy machine, a pyridinyl group, and an aryl group. (I) And you may use the compound

of (II) in the form of a salt. As a salt, salts other than alkali-metal salts, such as a potassium, sodium, and a lithium, such as calcium, cobalt, iron, nickel, manganese, magnesium, barium, and copper, are mentioned.

[0020] An example is shown below. As an example of the compound of a formula (I), phenylphosphonic acid, a phenyl phosphoric acid, Naphthyl phosphonic acid, a naphthyl phosphoric acid, glycerophosphonic acid, the glycerophosphoric acid, p-nitrophenyl phosphonic acid, p-nitrophenyl phosphoric acid, p-methoxyphenyl phosphonic acid, p-methoxyphenyl phosphoric acid, p-hydroxy phenylphosphonic acid, p-hydroxyphenyl phosphoric acid, p-tolyl phosphonic acid, p-tolyl phosphoric acid, p-acetyl phenylphosphonic acid, p-acetyl phenyl phosphoric acid, p-cyano phenylphosphonic acid, p-cyano phenyl phosphoric acid, m-craw phenylphosphonic acid, m-craw phenyl phosphoric acid, Methyl phosphonic acid, a methylene diphosphonic acid, ethyl phosphonic acid, an ethylene diphosphonic acid, 2-carboxy ethyl phosphonic acid, formic acid, 2-phenylethyl phosphonic acid, 2-hydroxyethyl phosphonic acid, 1-hydroxy ethane -1, 1-diphosphonic acid, an amino hexyl phosphoric acid, 2-methoxy ethyl phosphonic acid, 2-acetyl ethyl phosphonic acid, glycine - N and N-screw (methylene phosphonic acid), the phosphoserine, phospho threonine, a phosphoric-acid pyridoxal, etc. are mentioned.

[0021] Formula (II) As an example of a compound, phenyl phosphinic acid, naphthyl phosphinic acid, A diphenylphosphine acid, dimethyl phosphinic acid, p-nitrophenyl phosphinic acid, p-methoxyphenyl phosphinic acid, p-hydroxyphenyl phosphinic acid, p-tolyl phosphinic acid, p-acetyl phenyl phosphinic acid, a screw nitrophenyl phosphoric acid, A phosphoric-acid dioctyl, a phosphoric-acid diisopropyl, phosphoric-acid dibutyl ester, Phosphoric-acid dimethyl ester, phosphoric-acid diethyl ester, phosphoric-acid G 2-ethylhexyl ester, Phosphoric-acid diphenyl ester, methyl phosphinic acid, ethyl phosphinic acid, Diethyl phosphinic acid, 2-carboxy ethyl phosphinic acid, 2-phenylethyl phosphinic acid, 2-hydroxyethyl phosphinic acid, 2-methoxy ethyl phosphinic acid, 2-acetyl ethyl phosphinic acid, etc. are mentioned.

[0022] You may use together two or more sorts of these compounds. As a desirable compound, phenylphosphonic acid, a phenyl phosphoric acid, naphthyl phosphonic acid, a naphthyl phosphoric acid, phenyl phosphinic acid, a diphenylphosphine acid, and naphthyl phosphinic acid are especially mentioned in these. The acid sulfate which is used in the above (1) is a sulfate in which acidity is shown in solution, for example, an aluminum sulfate, an ammonium sulfate, beryllium sulfate, magnesium sulfate, etc. are mentioned. It is an aluminum sulfate preferably. Any water-soluble zirconium compound can be used as a zirconium compound which is used in the case of the above (2) and (3). Specifically, a zirconium oxychloride, a zirconium nitrate, a hexafluoro zirconate, a tetrapod OKUSARATO zirconate, a tetraacetic acid zirconium, zirconium nitrate, etc. are mentioned. Preferably, they are a zirconium oxychloride and a zirconium nitrate.

[0023] When performing an under coat in this invention, it can prepare by the following methods. That is, in the case of the above (1) and (2), the solution made to dissolve the above-mentioned compound in organic solvents or those partially aromatic solvents, such as water or a methanol, and ethanol, is applied, and it dries. By this method, the application liquid which dissolved the above formulas (I) or the compound of (II) by 0.005 - 10% of the weight of concentration, and dissolved the sulfuric acid, the acid sulfate, or the zirconium compound by 0.005 - 5% of the weight of concentration can be applied by various methods. For example, you may use which methods, such as a bar coating-machine application, a rotation application, a spray application, and a curtain application. Moreover, the aluminum plate which performed above-mentioned hydrophilicity-ized processing may be flooded with the solution made to dissolve the above-mentioned compound in organic solvents or those partially aromatic solvents, such as water or a methanol, and ethanol, a compound may be made to stick to it, and the method of washing and drying bywater etc. may be used after an appropriate time. By the method of washing bywater etc. after being immersed in the solution which dissolved the compound of this invention The concentration of the above-mentioned formula (I) or the compound of (II) is 0.05 - 5 % of the weight preferably 0.01 to 20% of the weight. the concentration of a sulfuric acid, an acid sulfate, or a zirconium compound It is 0.005 - 5 % of the weight, and 20 degrees C - 90 degrees C of immersing temperature are 25 degrees C - 70 degrees C preferably, and immersing time is 2

seconds - 1 minute preferably for 0.1 seconds to 20 minutes. Furthermore, after processing with the processing liquid which made water or a methanol, ethanol, etc. dissolve a zirconium compound in the above (3) and performing rinsing and dryness, the method of applying the solution containing the compound shown by the formula (I) or (II) is used preferably. The concentration of the zirconium compound in processing liquid has 0.005 - 10 desirable % of the weight.

[0024] the amount of covering after dryness of an under coat -- 2 mg/m² - 200 mg/m² suitable -- desirable -- 5 mg/m² - 100 mg/m² -- further -- desirable -- 10 mg/m² - 60 mg/m² it is . The above-mentioned amount of covering is 2 mg/m². If few, the reduction effect and print durability ability of dirt of a picture are not enough. Moreover, 200 mg/m² If it increases, what has the print durability ability of a certain thing enough [the reduction effect of the dirt of a picture] will not be obtained.

[0025] The solution used in case the under coat of this invention is prepared can adjust pH by acid, such as alkalis, such as ammonia, a triethylamine, and a potassium hydroxide, and a hydrochloric acid, a phosphoric acid, and it can also be used for it in pH 0.5 to five. Moreover, a yellow color can also be added because of tone-reproduction nature improvement of the photosensitive lithography version. Moreover, the under coat of this invention can be made to mix the hydrochloride of the amine which has hydroxy groups, such as amino acid, such as well-known phosphonic acid which has amino groups, such as a carboxymethyl cellulose, a dextrin, gum arabic, and 2-aminoethyl phosphonic acid, for example, a glycine, and beta-alanine, and a triethanolamine hydrochloride, etc. As for the under coat of this invention, it is desirable that the above-mentioned formula (I) and/or the compound of (II) are included ten to 99.9% of the weight, and it is 30 - 90 % of the weight most preferably 20 to 99.9% of the weight or more. Moreover, a sulfuric acid, an acid sulfate, or a zirconium compound is 10 - 70 % of the weight most preferably one to 80% of the weight 0.1 to 90% of the weight at an under coat.

[0026] As photosensitive matter which acts on the positive type used for this invention, o-naphthoquinonediazide compound is desirable, for example, the ester of ester [of the 1 and 2-diazo naphthoquinone sulfonic-acid chloride indicated by JP,43-28403,B and a pyrogallol-acetone resin] or 1, and 2-diazo naphthoquinone sulfonic-acid chloride and 2, 3, and 4-trihydroxy benzophenone is desirable. as other suitable o-naphthoquinonediazide compounds -- U.S. Pat. No. 3,046,120 -- and -- said -- the 3,188,210th There is ester of the 1 and 2-diazo naphthoquinone sulfonic-acid chloride indicated by the number detailed in the letter one and phenol-formaldehyde resin. As other useful o-naphthoquinonediazide compounds, it is reported to much patents and what is known can be used. for example, JP,47-5303,A -- said -- No. 63802 [Showa 48 to] -- said -- No. 63803 [Showa 48 to] said -- No. 96575 [Showa 48 to] - - said -- No. 38701 [Showa 49 to] -- said -- No. 13354 [Showa 48 to] JP,41-11222,B -- said -- No. 9610 [Showa 45 to], and this No. 17481 [Showa 49 to] official report -- U.S. patent 2,797,213rd a number -- said -- the 3,454,400th a number -- said -- the 3,544,323rd a number -- said -- the 3,573,917th a number -- said -- the 3,674,495th a number -- said -- the 3,785,825th A number and British patent 1,227,602nd a number -- said -- the 1,251,345th a number -- said -- the 1,267,005th a number -- said -- the 1,329,888th a number -- said -- the 1,330,932nd A number and the German patent octavus 54,890 What is indicated by each detailed in the letter one, such as a number, can be raised. Moreover, the polymer compound which has the ortho nitroglycerine carbinol ester machine indicated by the specification of JP,56-2696,B, for example as photosensitive matter which acts on positive types other than o-naphthoquinonediazide compound can also be used for this invention.

[0027] Furthermore, the mixture of the compound which generates an acid by the photolysis, and the compound which has the C-O-C machine or C-O-Si machine dissociated with an acid can also be used for this invention as photosensitive matter. For example, the combination of the compound which generates an acid by the photolysis, and acetal or O, and N-acetal compound (JP,48-89003,A), An ortho ester or combination with an amide acetal compound (JP,51-120714,A), Combination with the polymer which has an acetal or a ketal machine in a principal chain (JP,53-133429,A), Combination with an enol ether compound (JP,55-12995,A), Combination with N-acyl imino carbonic acid compound (JP,55-126236,A), Combination with the

polymer which has an ortho-ester machine in a principal chain (JP,56-17345,A), Combination (JP,60-10247,A) with a silyl ester compound, combination (JP,60-37549,A, JP,60-121446,A) with a silyl ether compound, etc. are mentioned. On the basis of the total weight of a constituent, preferably, five to 80% of the weight, the photosensitive matter which acts on these positive types is 10 - 50% of the weight of an amount, and is contained in a photosensitive constituent.

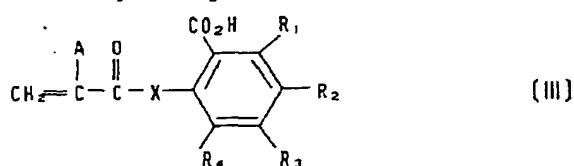
[0028] Although a photosensitive layer is constituted even when o-quinone diazide compound is independent, it is desirable to use it for alkali water with this kind of resin by making a meltable resin into a binder (binder). The novolak resin which has this property is in such alkaline water as a resin of fusibility, for example, cresol formaldehyde resins, such as a phenol formaldehyde resin, m-cresol formaldehyde resin, p-cresol formaldehyde resin, o-cresol formaldehyde resin, an m-/p-mixture cresol formaldehyde resin, and a phenol / cresol (any of m-, p-, o- or m-/p-, and m-/o-mixture are sufficient) mixture formaldehyde resin, etc. are mentioned to it.

[0029] Moreover, a phenol denaturation xylene resin, polyhydroxy styrene, poly halogenation hydroxystyrene, and the acrylic resin containing a phenolic hydroxyl group which is indicated by JP,51-34711,A can also be used. The copolymer which makes the monomer shown in (1) - (13) below as other suitable binders the composition unit and which usually has the molecular weight of 10,000-200,000 can be mentioned.

(1) The acrylamides and methacrylamide which have an aromatic hydroxyl group, Acrylic esters, methacrylic esters, and hydroxystyrene For example, N-(4-hydroxyphenyl) acrylamide or N-(4-hydroxyphenyl) methacrylamide, o-, m-, p-hydroxystyrene, o-, m-, p-hydroxyphenyl-acrylate, or methacrylate, (2) The acrylic esters which have an aliphatic hydroxyl group, and methacrylic esters For example, 2-hydroxyethyl methacrylate or 2-hydroxyethyl methacrylate (3) Unsaturated carboxylic acids, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic anhydride, and an itaconic acid, [0030] (4) A methyl acrylate, an ethyl acrylate, an acrylic-acid propyl, A butyl acrylate, an acrylic-acid amyl, an acrylic-acid hexyl, an acrylic-acid octyl, Alkyl (substitution) acrylate, such as acrylic-acid-2-chloro ethyl, glycidyl acrylate, and N-dimethylamino ethyl acrylate, (5) Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, Butyl methacrylate, amyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, glycidyl methacrylate, Alkyl (substitution) methacrylate, such as N-dimethylaminoethyl methacrylate, (6) An acrylamide, methacrylamide, N-MECHIRORU acrylamide, N-MECHIRORU methacrylamide, N-ethyl acrylamide, N-hexyl methacrylamide, N-cyclohexyl acrylamide, N-hydroxyethyl acrylamide, N-phenyl acrylamide, N-nitrophenyl acrylamide, Acrylamides or methacrylamide, such as an N-ethyl-N-phenyl acrylamide, (7) Ethyl vinyl ether, 2-chloro ethyl vinyl ether, Hydroxyethyl vinyl ether, propyl vinyl ether, a butyl vinyl ether, Vinyl ether, such as octyl vinyl ether and phenyl vinyl ether (8) Vinyl acetate, BICHIRU chloro acetate, vinyl butyrate, Vinyl esters (9), such as a benzoic-acid vinyl Styrene, an alpha methyl styrene, Styrene (10), such as a chloro methyl styrene Methyl vinyl ketone, Vinyl ketones, such as an ethyl vinyl ketone, a propyl vinyl ketone, and a phenyl vinyl ketone (11) Olefins (12), such as ethylene, a propylene, an isobutylene, a butadiene, and an isoprene N vinylpyrrolidone, N-vinylcarbazole, 4-vinylpyridine, acrylonitrile, methacrylonitrile, etc., [0031] (13) N-(o-amino sulfonyl phenyl) methacrylamide, N-(m-amino sulfonyl phenyl) methacrylamide, N-(p-AMINO) sulfonyl phenyl methacrylamide, N-(1-(3-amino sulfonyl) naphthyl) methacrylamide, Methacrylamide, such as N-(2-amino sulfonyl ethyl) methacrylamide And the acrylamides which have the same substituent as the above and o-aminosulfonylphenylmethacrylate, M-aminosulfonylphenylmethacrylate, p-aminosulfonylphenylmethacrylate, Unsaturation sulfonamides, such as methacrylic esters, such as 1-(3-amino sulfonyl naphthyl) methacrylate, and acrylic esters which have the same substituent as the above. Furthermore, the following general formula indicated by the Japanese-Patent-Application-No. No. 183022 [five to] specification [III] The high molecular compound obtained by carrying out the polymerization of the structural unit which has the activity imino group shown by N-phenyl acrylamide or methacrylamide which has the carboxylic-acid machine shown, and the following general formula [IV] indicated by the Japanese-Patent-Application-No. No. 52112 [six to] specification can also be used.

[0032]

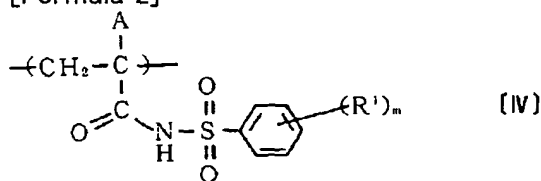
[Formula 1]



[0033] Formula [III] A expresses a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group inside. X an oxygen atom, NH, or N-R5 (R5 shows an alkyl group here) -- expressing -- R1, R2, R3, and R4 It becomes independent respectively. A hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, a substitution alkyl group, An aryl group, a substitution aryl group, -OR6, -OCO-R7, -NHCO-R8, and -NHCONHR9, - [whether OCONH-R10, -COOR11, -CONHR12, -COR13, -CONR 14R15, -CN, or -CHO Basis is Expressed and] Or R1, R2, R3, and R4 Two of pieces of it may join together, a ring may be formed, and R6-R15 express an alkyl group, a substitution alkyl group, an aryl group, or a substitution aryl group. However, R1, R2, R3, and R4 At least one shows bases other than a hydrogen atom. R5 [moreover,] ***** -- the alkyl group of 1-6 carbon numbers -- 1-4 alkyl groups can be raised more preferably

[0034]

[Formula 2]



[0035] A expresses the alkyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, or carbon numbers 1-4 among a formula [IV]. R1 expresses the alkoxy group of the alkyl group of carbon numbers 1-6, a halogen atom, or carbon numbers 1-6. m expresses the integer of 1 to 5. Furthermore, you may carry out copolymerization of the above-mentioned various monomers and the monomer which may be copolymerized. Moreover, although what embellished the copolymer obtained by copolymerization of the above-mentioned monomer by glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, etc. is contained, it is not restricted to these. Furthermore, it is desirable to contain the unsaturated carboxylic acid hung up over (3) in the above-mentioned copolymer, and the value of the desirable carvone acid number of a copolymer is 0.5 - 2.5meq/g preferably to 0 - 3meq/g and a pan.

[0036] The desirable molecular weight of the above-mentioned copolymer is 10,000-100,000.

Moreover, to the above-mentioned copolymer, you may add polyvinyl butyral resin, a polyurethane resin, polyamide resin, and an epoxy resin if needed. the high molecular compound of such alkali fusibility -- one kind -- or two or more kinds can be combined and it is used with 80 or less % of the weight of the addition of all constituents

[0037] Next, although the typical synthetic example of the binder in this invention is shown, this invention is not limited at all by these examples.

Synthetic N-(p-tosyl) methacrylamide 60.3g, acrylonitrile 10.0g, and ethyl acrylate 46.0g of the synthetic example 1. high molecular compound 1 were dissolved in dimethylformamide 232.6g, and it agitated at 65 degrees C under the nitrogen air current for 7 hours, using 2 and 2'-azobis (2, 4-dimethylvaleronitrile) 0.224g as a polymerization initiator. After cooling reaction mixture radiationally, it reprecipitated in 5l. of water. The polymer which deposited was separated and 110.4g (95% of yield, Mw52,000) was obtained for the high molecular compound 1 by drying.

[0038] Furthermore, when raising the admiration oily skin of a picture, it is desirable to use together the condensate of the phenol and formaldehyde which have an alkyl group of carbon numbers 3-8 like t-butylphenol formaldehyde resin and an octyl-phenol formaldehyde resin as substituents as indicated by the U.S. Pat. No. 4,123,279 specification.

[0039] Various additives can be added to the photosensitive constituent used for this invention. for example, print durability -- it begins to burn and the high molecular compound of well-known alkali fusibility, such as a phenol formaldehyde resin, a cresol formaldehyde resin, a phenol

denaturation xylene resin, polyhydroxy styrene, and poly halogenation hydroxystyrene, can be made to contain for the purpose of improvement of many performances, such as a sex, burning nature, chemical resistance, and development nature The high molecular compound of this alkali fusibility is more preferably used in 0 to 100% of the weight of the range zero to 200% of the weight to the binder resin of the above-mentioned photosensitive layer on the basis of the total weight of a constituent.

[0040] Into the photosensitive constituent used for this invention, the color as ***** for obtaining a visible image immediately after the cyclic anhydride for raising sensitivity and exposure and a picture coloring agent, other fillers, etc. can be added. As a cyclic anhydride, it is the U.S. patent 4,115,128th. There are phthalic anhydride which is indicated by the number specification, tetrahydro phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, 3, 6-ENDOOKISHI-delta4-tetrahydro phthalic anhydride, tetrapod crawl phthalic anhydride, a maleic anhydride, a crawl maleic anhydride, alpha-phenyl maleic anhydride, a succinic anhydride, pyromellitic acid, etc. Sensitivity can be raised to about a maximum of 3 times by making these cyclic anhydrides contain one to 15% of the weight on the basis of the total weight of a constituent. The combination of the organic dye which can form the photosensitive matter which emits an acid by exposure, and a salt as ***** for obtaining a visible image immediately after sensitization can be raised as a representative. the [the combination of o-naphthoquinonediazide-4-sulfonic-acid halo GENIDO specifically indicated by JP,50-36209,A and JP,53-8128,A and a salt plasticity organic dye, JP,53-36223,A, JP,54-74728,A, JP,63-58440,A, and / Europe patent application public presentation] -- the combination of the trihalomethyl compound indicated by 0505903A specifications and a salt plasticity organic dye can be raised As a picture coloring agent, other colors can be used in addition to the aforementioned salt plasticity organic dye. As a suitable color also containing a salt plasticity organic dye, various oil colors and base colors can be raised. Specifically, oil yellow #101, oil yellow #130, oil pink #312, the oil green BG, an oil blue BOS, oil-blue #603, oil black BY, oil black BS, oil black T-505 (above, Orient chemical-industry incorporated company make), a Crystal Violet (CI42555), a Methyl Violet (CI42535), ethyl violet (CI42600), Rhodamine B (CI45170B), a Malachite Green (CI42000), a methylene blue (CI52015), etc. can be raised. Especially the color indicated by JP,62-293247,A especially is desirable.

[0041] moreover, the alkyl ether (for example, an ethyl cellulose --) for improving application nature A methyl cellulose and fluorochemical surfactants (for example, a thing given in JP,62-170950,A is desirable) And a Nonion system surfactant (especially a fluorochemical surfactant is desirable), the plasticizer (for example, a butyl phthalyl --) for giving the flexibility of a paint film, and abrasion resistance A polyethylene glycol, a tributyl citrate, a diethyl phthalate, Dibutyl phthalate, a phthalic-acid dihexyl, a dioctyl phthalate, tricresyl phosphate, Tributyl phosphate, trioctyl phosphate, a tetrahydrofurfuryl oleate, Tricresyl phosphate is desirable especially the oligomer of an acrylic acid or a methacrylic acid and polymer, and in this. the affinitizing agent (for example, the half esterification object by the alcohol of a styrene maleic anhydride copolymer given in JP,55-527,A --) for raising the feeling oily skin of the picture section 50% fatty-acid-ester ghost of an octyl-phenol formaldehyde novolak resin and p-hydroxystyrene etc. -- etc. -- it is used preferably Although the addition of these additives changes with the purposes of use, generally it is 0.01 - 30 % of the weight to the total solid in a constituent.

[0042] A photosensitive layer can be formed by melting the photosensitive constituent used for this invention to the solvent which dissolves each above-mentioned component, applying on a base material, and drying a paint film. there are ethylene dichloride, a cyclohexanone, a methyl ethyl ketone, an ethylene glycol monomethyl ether, a propylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, diethylene-glycol monomethyl ether acetate, toluene, ethyl acetate, etc., and independent [in these solvents] as a solvent used here, -- or it can be mixed and used And the concentration in the solution of the above-mentioned component (solid content) has 2 - 50 desirable % of the weight. Speaking of the photosensitive lithography version, generally, 0.5 - 3.0 g/m2 is moreover, desirable, although a coverage changes with uses as a solid content, for example. Although photosensitivity becomes size as a coverage decreases, the physical properties of the paint film of a photosensitive layer, for example, a mechanical strength,

admiration oily skin, etc. fall.

[0043] As a developer of the photosensitive lithography version used for this invention, pH 12.5 or less alkaline-water solution can be used, and the alkaline-water solution of pH 8-11 is used more preferably. In order to consider as such pH value, as a basic compound used The 3rd sodium phosphate, the 3rd potassium phosphate, the 3rd ammonium phosphate, Phosphate, such as the 2nd sodium phosphate, the 2nd potassium phosphate, and a dibasic ammonium phosphate, An ammonium hydrogencarbonate, a sodium carbonate, potassium carbonate, an ammonium carbonate, Alkali-metal hydroxides, such as borates, such as carbonates, such as a sodium hydrogencarbonate and a potassium hydrogencarbonate, sodium borate, a boric-acid potassium, and boric-acid ammonium, and a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, a lithium hydroxide, and an ammonium hydroxide, are mentioned. As an especially desirable thing, it is the combination of a carbonate and a hydrogencarbonate. these are independent -- or it is mixed and used Moreover, as another basic compound, water-soluble organic amine compounds, such as monomethylamine, a dimethylamine, a trimethylamine, a monoethyl amine, a diethylamine, a triethylamine, a monochrome isopropylamine, diisopropylamine, n butylamine, a monoethanolamine, a diethanolamine, a triethanolamine, a monoisopropanolamine, a diisopropanolamine, ethyleneimine, ethylenediamine, and a pyridine, are mentioned. Among these, especially, a monoethanolamine, a diethanolamine, a triethanolamine, etc. are desirable and may use it combining an inorganic alkali-metal salt etc.

[0044] As mentioned above, pH 12.5 or less, although the concentration in the solution of these basic compounds is used in the range which is more preferably set to pH 8-11, generally it can be chosen from 0.05 - 10% of the weight of the range. Moreover, you may add an anionic surface active agent into a developer if needed. As an anionic surface active agent, for example, the sodium salt of lauryl alcohol sulfate, The sodium salt of octyl alcohol sulfate, the ammonium salt of lauryl alcohol sulfate, The higher-alcohol sulfate salts of the carbon numbers 8-22, such as the 2nd sodium alkyl sulfate For example, fatty alcohol phosphoric-ester salts, such as sodium salt of a cetyl alcohol phosphoric ester, For example, sodium salt of dodecylbenzenesulfonic acid, sodium salt of an isopropyl naphthalene sulfonic acid, Alkylaryl sulfonates, such as sodium salt of a meta-nitrobenzene sulfonic acid for example, C17H33CON(CH3) CH2CH2SO3Na etc. -- the sulfonates [like] of alkylamide -- For example, the sulfonates of dibasicity fatty acid ester, such as sodium sulfo amber acid dioctyl ester and sodium sulfo amber acid dihexyl ester, are contained. It is suitable for an anionic surface active agent to make it contain in 0.1 - 5% of the weight of the range to the AUW of the developer at the time of use. if it becomes less than 0.1 % of the weight -- the use effect -- low -- becoming -- 5 % of the weight -- also depending -- if it increases, elution (color omission) of the coloring matter of the picture section will become excessive, or the evil of mechanical and chemical intensity of a picture, such as abrasion resistance, deteriorating will come out

[0045] The positive-type photosensitivity lithography version of this invention fits the developer which does not contain the organic solvent substantially. However, depending on the case, you may add further the organic solvent which can be mixed with water, such as benzyl alcohol, to a developer. As an organic solvent, about 10 or less % of the weight of the thing is suitable, and the solubility to water is preferably chosen from 5 or less % of the weight of a thing. For example, 1-phenyl ethanol, 2-phenyl ethanol, 3-phenyl propanol -1, 4-phenyl butanol -1, 4-phenyl butanol -2, 2-phenyl butanol -1, 2-FEKISHI ethanol, 2-benzyloxy ethanol, o-methoxybenzyl alcohol, m-methoxybenzyl alcohol, para methoxybenzyl alcohol, benzyl alcohol, a cyclohexanol, 2-methyl cyclohexanol, 4-methyl cyclohexanol, 3-methyl cyclohexanol, etc. can be raised. 1 - 5 % of the weight is suitable for the content of an organic solvent to the total weight of the developer at the time of use. It is desirable to make the amount of an anionic surface active agent increase as the amount used has as close a relation as the amount of the anionic surface active agent used and its amount of an organic solvent increases. This is in a state with few amounts of an anionic surface active agent, and is because an organic solvent does not dissolve, therefore it becomes impossible to expect reservation of good development nature, when many amounts of an organic solvent are used.

[0046] Furthermore, a defoaming agent and an additive like a water softener can also be made to

contain in a developer if needed. As a water softener, for example Polyphosphates, such as $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}(\text{NaO}_3\text{P})\text{PO}_3\text{Na}_2$, and Calgon (polymetaphosphate sodium), For example, ethylene-diamine-tetraacetic acid, its potassium salt, its sodium salt; A diethylenetriaminepentaacetic acid, The potassium salt, sodium salt; A triethylenetetramine hexa acetic acid, The potassium salt, its sodium salt; A hydroxyethyl ethylene JIAMINTORI acetic acid, The potassium salt, its sodium salt; A nitrilotriacetic acid, its potassium salt, The sodium salt; 1, 2-diamino cyclohexane tetrapod acetic acid, its potassium salt, The sodium salt; 1, a 3-diamino-2-propanol tetrapod acetic acid, Others [polycarboxylic acids / amino /, such as the potassium salt and its sodium salt,], 2-phosphono butane tricarboxylic acid - 1, 2, 4, potassium salt of those, The sodium salt; 2-phosphono butane tricarboxylic acid - 2, 3, 4, potassium salt of those, The sodium salt; 1-phosphono ethane tricarboxylic acid - 1, 2, 2, potassium salt of those, The sodium salt; organic phosphonic acid, such as 1-hydroxy ethane -1, 1-diphosphonic acid, its potassium salt, its sodium salt; friend NOTORI (methylene phosphonic acid), its potassium salt, and its sodium salt, can be mentioned. Although the optimal amount of such a water softener changes according to the degree of hardness of hard water used, and its amount used, it is made to contain it in 0.01 - 0.5% of the weight of the range more preferably 0.01 to 5% of the weight generally in the developer at the time of use.

[0047] As the light source used for exposure of the photosensitive lithography version of this invention, there are the carbon arc light, a mercury-vapor lamp, a xenon lamp, a tungsten lamp, a metal halide lamp, etc. The photosensitive lithography version of this invention cannot be overemphasized by that platemaking processing may be carried out by the method indicated by each official report of JP,54-8002,A, 55-115045, and JP,59-58431,A. That is, after a development, after rinsing, you may perform desensitization processing after processing as it is in the solution containing processing in desensitization processing or the solution containing desensitization processing or an acid, or an acid. Furthermore, at the development process of this kind of photosensitive lithography version, since a developer gets fatigued according to a throughput, you may recover a throughput using a replenisher or a fresh developer. In this case, U.S. ***** Supplying with the method indicated by No. 4,882,246 is desirable. Moreover, it is desirable to perform the above platemaking processings by auto-processor which is indicated by JP,2-7054,A and 2-32357. Moreover, when carrying out picture exposure, developing the photosensitive lithography version of this invention, and eliminating the unnecessary picture section rinsing or after carrying out a rinse, it is desirable to use elimination liquid which is indicated by JP,2-13293,B. Furthermore, as desensitization gum applied by request by the final process of a platemaking process, what is indicated by each official report of JP,62-16834,B, 62-25118, 63-52600, JP,62-7595,A, 62-11693, and 62-83194 is desirable. Furthermore, when carrying out picture exposure and the photosensitive lithography version of this invention is developed, carrying out a rinse, doing elimination work by request, and carrying out burning again rinsing or after rinsing, it is desirable to process with counter etching liquid which is indicated by each official report of JP,61-2518,B, 55-28062, JP,62-31859,A, and 61-159655 in front of burning.

[0048]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still in detail, thereby, the contents of this invention are not limited. In addition, a percent display shows weight % altogether, as long as there is no specification in others.

[0049] It was immersed in 10% solution of the third sodium phosphate kept at 80 degrees C for 30 seconds, and 2S material aluminum plate with an examples [1-6] and a <examples 1-8 of comparison> thickness of 0.15mm was degreased, and it *****ed for 10 seconds in 60-degree C sodium-aluminate solution after graining by the nylon brassie, passing a PAMISU slurry on an aluminum plate, and washed in 3% solution of sodium hydrogensulfates succeedingly. It is this aluminum plate in 20% sulfuric acid Current density 2 A/dm² It set, anodized for 2 minutes, and hydrophilicity--ization-processed for 1 minute in sodium-silicate solution 2.5 70-degree C% after that, and the aluminum plate base material A was produced. Thus, the under coat liquid (I) of the following composition was applied to the front face of the processed base material A, 90 degrees C dried on it for 1 minute, and the under coat was prepared in it. the amount of covering

after dryness -- 10 mg/m² it was .

(I) Phenylphosphonic acid 0.2% Example 1 Sulfuric acid 0.05% Methanol 40% Water Make it be the same as that of an example 1 60%. The base material which applied to the base material A the under coat liquid using what replaced the concentration of the sulfuric acid of under coat liquid (I) with to 0.1% (example 2), the thing (example 3) replaced with to 0.2%, and the thing (example 4) replaced with to 0.3% was produced. Moreover, the amount of covering after dryness is the under coat liquid using what replaced the concentration of the phenylphosphonic acid of under coat liquid (I) with to 0.4%, and replaced the concentration of a sulfuric acid with to 0.1% mg [20]/m² The base material applied to the base material A so that it might become was produced (example 5). Furthermore, instead of the sulfuric acid of under coat liquid (I), it considers as 0.1% of zirconium oxychlorides, and the amount of covering after dryness is 10 mg/m². The base material applied to the base material A so that it might become was produced (example 6).

[0050] Carrying out [but] only to anodizing in the base material A for comparison on the other hand, hydrophilicity-ized processing and the application of an under coat produced the base material (example 1 of comparison) which was not performed. Anodizing was carried out in the base material A, it hydrophilicity--ization--processed further, and the base material (example 2 of comparison) of a request was produced. The base material (example 3 of comparison) which prepared the under coat in the base material A with the under coat liquid only except the sulfuric acid in anodizing, hydrophilicity-ized processing, and the above-mentioned under coat liquid (I) was produced. The base material (example 4 of comparison) was produced like the example 5 except having removed the sulfuric acid in the under coat liquid in an example 5. Furthermore, the base material was produced like the example 1 instead of 0.05% of sulfuric acid in an example 1 except having used oxalic acid (example 5 of comparison), 0.1% phosphoric acid (example 6 of comparison), 0.1% hydrochloric acid (example 7 of comparison), and 0.1% nitric acid (example 8 of comparison) 0.1%. Thus, the sensitization liquid shown below was applied to each produced base material.

The esterification object of 2, 3, and 4-trihydroxy benzophenone, and a naphthoquinone -1 and 2-diazo-5-sulfonyl chloride (rate of the esterification : 90 mols.) %) The 0.47 weight section The aforementioned high molecular compound 1 The 1.15 weight section 2-(p-methoxyphenyl)-4, 6-screw (TORIKURORO methyl)-s-triazine The 0.02 weight section naphthoquinone -1, 2-diazo-4-sulfonyl chloride 0.01 weight section ethyl violet (color of Hodogaya Chemistry) The 0.016 weight section megger fuck F-177 (fluorochemical surfactant by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) The 0.004 weight section Methyl ethyl ketone 12 weight sections Methanol 4 weight sections Ethylene dichloride 4 weight sections application dry weight -- 2.1 g/m² it was . [0051] Picture exposure was carried out for 45 seconds from 70cm distance with the 30A carbon arc light, and these photosensitive lithography versions were developed for 30 seconds at 25 degrees C by the auto-processor using the developer (pH 9.9) of the composition shown below.

Undiluted solution (it is used for 1:4, diluting to it with water)

Water . 75 weight sections Potassium hydrogencarbonate The 3.5 weight sections Potassium carbonate 7 weight sections PEREKKUSU NBL (product made from Kao Atlas) 20 weight sections Phenyl Cellosolve 2 weight sections. [0052] Thus, after developing negatives, it rinsed enough and the unnecessary section was eliminated with elimination liquid, and after carrying out gum length, the obtained lithography version was covered over printing machine SOR-M made from high DERUBERUGU. ink -- the Dainippon Ink graph G -- using -- dampening water -- isopropanol 10% -- the Fuji Photo Film Co., Ltd. make -- EU-3 were printed to coat paper using the object added 1% The dirt and print durability of the non-picture section of printed matter at this time were evaluated as follows. The result was shown in table-A.

1) B and the thing which became dirty a little were estimated as C, and what became dirty severely was estimated [what evaluates the non-picture section of the dirt printed matter of the non-picture section of printed matter by viewing, and does not have dirt] for what has very small A and dirt as D.

2) Expressing with the printing number of sheets of normal printed matter until wear the print

durability picture section out, ink stops adhering and normal printed matter is no longer obtained, that in which print durability is inferior becomes few number of sheets.

[0053]

[Table 1]

表-A

| | 陽極酸化 | 親水化処理 | 下塗り層* | | | 耐刷力 | 汚れ |
|-------|------|-------|--------------|-------------------|----------------------|------|----|
| | | | リン化合物 | 添加剤 | 塗布量 | | |
| 比較例 1 | あり | なし | — | — | — | 10万 | D |
| 比較例 2 | あり | あり | — | — | — | 0.5万 | A |
| 比較例 3 | あり | あり | 7-ニホリン酸 0.2% | — | 10 mg/m ² | 3万 | A |
| 比較例 4 | あり | あり | 7-ニホリン酸 0.4% | — | 20 mg/m ² | 3万 | A |
| 比較例 5 | あり | あり | 7-ニホリン酸 0.2% | シュウ酸 0.1% | 10 mg/m ² | 2万 | A |
| 比較例 6 | あり | あり | 7-ニホリン酸 0.2% | リン酸 0.1% | 10 mg/m ² | 0.5万 | A |
| 比較例 7 | あり | あり | 7-ニホリン酸 0.2% | 塩酸 0.1% | 10 mg/m ² | 3万 | A |
| 比較例 8 | あり | あり | 7-ニホリン酸 0.2% | 硝酸 0.1% | 10 mg/m ² | 4万 | B |
| 実施例 1 | あり | あり | 7-ニホリン酸 0.2% | 硫酸 0.05% | 10 mg/m ² | 6万 | A |
| 実施例 2 | あり | あり | 7-ニホリン酸 0.2% | 硫酸 0.1% | 10 mg/m ² | 8万 | A |
| 実施例 3 | あり | あり | 7-ニホリン酸 0.2% | 硫酸 0.2% | 10 mg/m ² | 8万 | A |
| 実施例 4 | あり | あり | 7-ニホリン酸 0.2% | 硫酸 0.3% | 10 mg/m ² | 8万 | A |
| 実施例 5 | あり | あり | 7-ニホリン酸 0.4% | 硫酸 0.1% | 20 mg/m ² | 7.5万 | A |
| 実施例 6 | あり | あり | 7-ニホリン酸 0.2% | ナトリウム塩化ジホリン酸 0.1% | 10 mg/m ² | 8万 | A |

*下塗り層の溶媒は、H₂O : 60%、メタノール : 40%を用いた。

[0054] The result of table-A shows that the photosensitive lithography version by this invention is performance with sufficient dirt of the non-picture section of printed matter and all of print durability compared with the example of comparison. That is, as shown in the examples 3 and 4 of comparison, it turns out that it is few as compared with the printing number of sheets in the examples 1-6 to include, and both of things which do not contain a sulfuric acid or a zirconium compound in an under coat only including a phosphonic acid compound are insufficient.

Moreover, in the examples 6-8 of comparison, even if it uses the oxalic acid and phosphoric acid which are a sulfuric acid or another inorganic acid instead of a zirconium compound, a hydrochloric acid, and a nitric acid, good print durability like this invention is not obtained, but it turns out that a sulfuric acid, an acid sulfate, or a zirconium compound is effective as shown in examples 1-6.

[0055] The aluminum plate with examples 7-9 and an example [of comparison / 9] - a 11 thickness of 0.30mm was often washed with water, after graining the front face using the water suspension of a nylon brush and PAMISUTON of 400 meshes. At 70 degrees C, after rinsing, 20%, it neutralization-washed and for 60 seconds and the aluminum plate were rinsed with the stream in it at HNO₃, after immersing and *****ing in 10% sodium-hydroxide solution. The police box wave current of a sine wave is used for this under the conditions of VA =12.7V, and they are 160 clones / dm³ in 1% nitric-acid solution. Electrolysis split-face-ized processing was performed with quantity of electricity at the time of an anode plate. When the surface roughness

was measured, it was 0.6micro (Ra display). Then, 20%H₂SO₄ after DESUMATTO [an aluminum plate / being immersed into 30% of H₂SO₄ solution and / 55 degrees C] for 2 minutes The inside of solution, and current density 2 A/dm² It anodized so that it might set and might become the oxide-film weight of 2.7 g/m². Then, it was immersed in 2.5% solution of 70-degree C silicate of soda for 1 minute, and the aluminum plate was processed hydrophilicity-ization, and was rinsed, and it dried. Furthermore, it was immersed in 60-degree C 0.1 mols [/l.] zirconium-oxychloride solution for 60 seconds, and rinsed and dried. Furthermore, the under coat liquid (II) of the following composition was applied to the front face of the aluminum plate processed in this way, it dried for 30 seconds at 80 degrees C, and the base material B (example 7) was produced. The amount of covering after dryness was 10 mg/m².

Under coat liquid (II)

Phenylphosphonic acid 0.20% methanol 40% water 60%. [0056] Moreover, in the example 7, the base material (example 8) was produced like the example 7 except having carried out processing in 0.1 mols [/l.] zirconium-oxychloride solution to 30 degrees C and 30-second processing. Furthermore, the base material (example 9) was produced like the example 7 except using a zirconium nitrate instead of using zirconium-oxychloride solution in an example 7. On the other hand, in the example 7, the base material (example 9 of comparison) which performed only processing to anodic oxidation was produced as an example of comparison. In the example 7, the base material (example 10 of comparison) performed to anodizing and hydrophilicity-ized processing was produced. In the example 7, the base material (example 11 of comparison) was produced like the example 7 except having performed 30 degrees C and 15-second processing in the sulfuric-acid solution adjusted to pH 2 instead of 60 degrees C by 0.1 mols [/l.] zirconium-oxychloride solution, and 60-second processing. Next, the following sensitization liquid (A) was painted in the amount of 25 ml/m² by rod coating on these base materials, it dried for 1 minute at 100 degrees C, and the positive-type photosensitivity lithography version was obtained. The coverage after dryness was about 2.0 g/m².

Sensitization liquid (A)

1 and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonyl chloride . 0.5g 2, 3, esterification reactant with 4-trihydroxy benzophenone Phenol formaldehyde resin (the amount of weighted-mean molecule s : 2300) 2.0g 2-(p-butoxy phenyl)-4, 6- 0.02g Screw (TORIKURORU methyl)-S-triazine A naphthoquinone -1, 2-diazido-4-sulfonic-acid chloride 0.03g Crystal Violet 0.01g Oil-blue #603 (Orient chemical-industry incorporated company make) 0.015g Ethylene dichloride 18g 2-methoxy ethyl acetate 12g. [0057] These photosensitive lithography versions were exposed for 40 seconds through the positive transparent subject copy from 1m distance by the metal halide lamp of 2kw(s), respectively. The development was performed on the conditions which show the exposed photosensitive lithography version below. namely, -- first -- the Fuji Photo Film make -- the developer (pH 10) which diluted the following development undiluted solution -2 4 times with water to automatic processor suitor BURON 900NP, and the product made from Fuji Film -- finisher FP-2 were taught, respectively and the development was performed on the development solution temperature of 30 degrees C, and the conditions for developing-time 30 seconds

Development undiluted solution-2 sodium carbonate and 1 monohydrate 6g sodium hydrogencarbonate 3g ethylene-diamine-tetraacetic acid 2g sodium dodecylbenzenesulfonate 1g water 100g. [0058] According to the conventional method, it processed after the development, and the lithography version was obtained. In this way, the obtained lithography version was covered over printing machine RISURON made from KOMORI. Ink, dampening water, paper, etc. were made in agreement with an example 1. The dirt of the non-picture section of printed matter and evaluation of print durability were performed like the example 1. These results are shown in table-B.

[0059]

[Table 2]

表-B

| | 陽極酸化 | 親水化処理 | 下塗り層 | | 耐刷力 | 汚れ |
|-------|------|-------|--|---------------|------|----|
| | | | 後処理 | 下塗り | | |
| 比較例9 | あり | なし | ——— | ——— | 10万 | D |
| 比較例10 | あり | あり | ——— | ——— | 0.5万 | A |
| 比較例11 | あり | あり | H ₂ SO ₄ 30℃、15' | フエニルホリン酸 0.2% | 4万 | B |
| 実施例7 | あり | あり | オキシ塩化ジルコニウム 0.1mol/l、60℃、60'' | フエニルホリン酸 0.2% | 10万 | A |
| 実施例8 | あり | あり | オキシ塩化ジルコニウム 0.1mol/l、30℃、30'' | フエニルホリン酸 0.2% | 10万 | A |
| 実施例9 | あり | あり | 硝酸ジルコニウム 0.1mol/l、60℃、60'' | フエニルホリン酸 0.2% | 10万 | A |

[0060] The result of table-B shows that the photosensitive lithography version by this invention is performance with sufficient dirt of the non-picture section of printed matter and all of print durability compared with the example of comparison. That is, as shown in the example 11 of comparison, it turns out that it is few as compared with the printing number of sheets in the examples 7-9 both included, and after treatment other than a zirconium compound is insufficient.

[0061]

[Effect of the Invention] By this invention, the low pH developer which does not contain a suitable silicate on environment and on handling safe is suited, and the adhesion of the picture section and an aluminum plate can offer the positive-type lithography version without picture dirt with which print durability ability has been improved strongly.

[Translation done.]